

Resumen

En los últimos años, se han realizado gran número de investigaciones acerca de las cerámicas basadas en óxido de circonio (ZrO_2) debido a su gran interés como material estructural avanzado y a su uso en, por ejemplo, restauraciones dentales (pilares y prótesis). El interés reside principalmente en las cerámicas basadas en circonia policristalina tetragonal (TZP) debido a sus buenas propiedades mecánicas, tanto de tenacidad, resistencia al desgaste como biocompatibilidad.

A pesar del amplio campo de aplicación, el desarrollo de nuevos cerámicos basados en TZP no ha cesado debido a que el tipo de estabilizante empleado normalmente favorece solamente un tipo de propiedades del material. Por ejemplo, la circonia TZP estabilizada con 10% molar de óxido de cerio (10Ce-TZP) posee una buena tenacidad para un cerámico de hasta $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y es resistente a la degradación hidrotérmica, mientras que por otro lado posee una dureza y una resistencia mecánica menores que otro tipo de cerámicas TZP. Por otro lado, la circonia TZP estabilizada con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) posee una dureza y resistencia mecánica óptimas dentro de este tipo de materiales, mientras que es susceptible a degradación hidrotérmica y posee una tenacidad de sólo $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

El presente proyecto tiene como objetivo desarrollar materiales compuestos basados en circonia 3Y-TZP y en circonia 10Ce-TZP con el fin de combinar elevada dureza y tenacidad a la fractura además de ser resistentes a la degradación hidrotérmica.

El trabajo se focaliza en la investigación de las condiciones óptimas de procesamiento de compuestos de 3Y-TZP y 10Ce-TZP y en su posterior caracterización. Las propiedades de los materiales compuestos (dureza, tenacidad de fractura y resistencia a la degradación a baja temperatura) se comparan con la de los materiales monolíticos.

Finalmente se ha seleccionado una composición para la cual se obtienen unas buenas propiedades, y con el fin de mejorarlas se han estudiado modificaciones que se producen en dichas propiedades tras la adición de alúmina (Al_2O_3).

Sumario

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| SUMARIO | 3 |
| INTRODUCCIÓN | 5 |
| 1.1. La circonita..... | 5 |
| 1.1.1 Formas cristalográficas de la circonita | 6 |
| 1.1.2 Estabilización de la fase tetragonal | 7 |
| 1.1.3 Materiales cerámicos basados en circonita..... | 9 |
| 1.2 Degradación a baja temperatura | 13 |
| 1.2.1 Factores que influyen en la degradación hidrotérmica | 14 |
| 1.3 Adición de alúmina a la circonita | 16 |
| OBJETIVOS | 17 |
| EXPERIMENTAL | 18 |
| 3.1 Preparación de las muestras | 18 |
| 3.1.1 Preparación del polvo | 19 |
| 3.1.2 Preparación de las muestras | 23 |
| 3.2 Caracterización mecánica..... | 27 |
| 3.2.1 Dureza | 27 |
| 3.2.2 Tenacidad | 28 |
| 3.3 Densidad | 29 |
| 3.4 Caracterización microestructural..... | 29 |
| 3.5 Degradación a baja temperatura | 30 |
| 3.6 Nanoindentación | 31 |
| RESULTADOS | 33 |
| 4.1 Material 3Y-TZP estudiado en el grupo | 33 |
| 4.2 Estudio de la temperatura de sinterización..... | 34 |
| 4.2.1 Microestructura | 35 |
| 4.2.2 Caracterización mecánica..... | 36 |
| 4.2.3 Densidad..... | 39 |
| 4.3 Estudio de condiciones de mezcla y molienda | 39 |
| 4.3.1 Microestructura | 40 |
| 4.3.2 Caracterización mecánica..... | 42 |
| 4.3.3 Densidad..... | 45 |
| 4.4 Estudio de la composición | 46 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 4.4.1 | Microestructura | 46 |
| 4.4.2 | Caracterización mecánica | 48 |
| 4.4.3 | Densidad..... | 52 |
| 4.5 | Adición de Al_2O_3 | 52 |
| 4.5.1 | Microestructura | 53 |
| 4.5.2 | Caracterización mecánica | 54 |
| 4.5.3 | Densidad..... | 57 |
| 4.6 | Degradación a baja temperatura..... | 57 |
| 4.7 | Nanoindentación..... | 58 |
| CONCLUSIONES | | 60 |
| ANÁLISIS MEDIOAMBIENTAL | | 61 |
| Descripción del proyecto: posibles residuos y emisiones..... | | 61 |
| Descripción del entorno | | 61 |
| Impactos ambientales significativos..... | | 62 |
| Evaluación global | | 62 |
| ESTUDIO ECONÓMICO | | 63 |
| AGRADECIMIENTOS | | 64 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 65 |

Introducción

1.1. La circonita

La circonita (ZrO_2) es un óxido cristalino blanco que puede extraerse de diversos minerales, pero industrialmente los más explotados son la baddeleyita y el circón. Se encuentra naturalmente de forma aislada en la baddeleyita aunque puede contener algunas impurezas tales como: TiO_2 , HfO_2 , FeO_2 . La baddeleyita es un mineral raro que se encuentra esencialmente en Suráfrica. Así mismo, también puede extraerse del circón (ZrSiO_4) mediante diversas técnicas tales como precipitación, calcinación, cloración, descomposición térmica o disociación térmica. El circón proviene principalmente de Suráfrica, Australia y EE.UU.

La circonita, debido a sus buenas propiedades mecánicas (dureza, resistencia al desgaste, resistencia mecánica y tenacidad entre otras) es un importante material tecnológico. Debido a dichas propiedades, es ampliamente empleado en sensores, electrolito en las pilas de combustible (*Solid Oxide Fuel Cells*), barreras térmicas (*Thermal Barrier Coatings*), implantes (dentales y cabezas femorales) y aplicaciones estructurales.

Una de sus propiedades más importantes y que hace que sea ampliamente utilizada como material estructural es lo que se conoce como aumento de tenacidad por transformación de fase, que es la capacidad para retener la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente y su capacidad de transformar localmente a fase monoclinica bajo la presencia de tensiones en los puntos cercanos a la punta de una grieta. Dicha transformación de fase provoca una expansión volumétrica del 4% en la vecindad de la punta de la grieta que tiende a cerrarla. Así pues, este mecanismo repercute en una mayor resistencia a la propagación de grietas y por tanto en una mayor tenacidad del material.

Sin embargo, y pese al incremento de tenacidad debido a este mecanismo, la transformación t-m es también el punto débil de la circonita tetragonal policristalina (TZP) debido al fenómeno conocido como degradación hidrotérmica o envejecimiento a baja temperatura. Este proceso ocurre por la transformación t-m en la superficie de forma espontánea cuando el material está sometido a ambientes húmedos [1], dicho fenómeno provoca un microagrietamiento en la superficie afectada que repercute en su integridad estructural.

1.1.1 Formas cristalográficas de la circona

La circona pura (ZrO_2) presenta tres formas polimórficas en función de la temperatura [2]:

- Fase cúbica centrada en las caras (fcc): estable a temperaturas comprendidas entre 2370°C y la temperatura de fusión, 2680°C . En esta fase el circonio está coordinado por ocho oxígenos equidistantes y cada oxígeno está tetraédricamente coordinado por cuatro circonios.
- Fase tetragonal: es estable a temperaturas entre 1150°C y 2370°C . El circonio en este caso está rodeado por ocho oxígenos, cuatro a distancia de 0.2455 nm y los otros cuatro a 0.2065 . Esta fase es el resultado de una modificación de coordinación 7 a 8. Para que este fenómeno se produzca tiene que existir una reordenación de los oxígenos, que dan paso a un cuarto átomo que queda situado casi en el mismo plano.
- Fase monoclinica: es estable a temperaturas por debajo de 850°C . En este caso el circonio está en coordinación siete con la red de oxígenos.

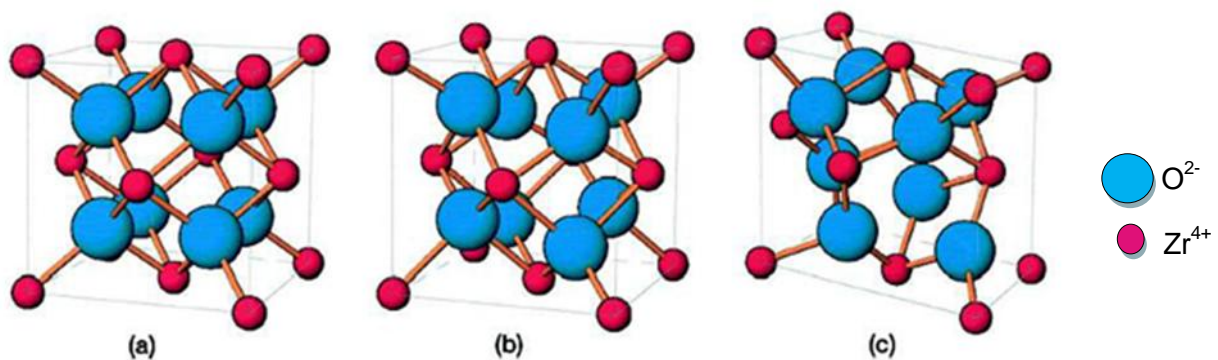


Fig. 1.1. Representación esquemática de las tres formas cristalográficas de ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica.

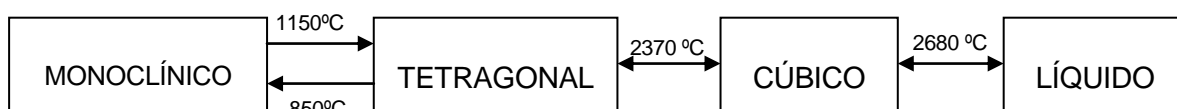


Fig. 1.2. Transformaciones de fase de la circona pura.

Las características de cada una de las fases se resumen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Características de las estructuras cristalinas de la circonita [16].

| Estructura cristalina | Parámetros de red | Densidad |
|-----------------------|---|-----------------------|
| Cúbica | $a=5.124 \text{ \AA}$ | $6,09 \text{ g/cm}^3$ |
| Tetragonal | $a=5.904 \text{ \AA}$ $c=5.177 \text{ \AA}$ | $6,10 \text{ g/cm}^3$ |
| Monoclínica | $a=5.156 \text{ \AA}$ $b=5.191 \text{ \AA}$ $c=5.304 \text{ \AA}$ $\beta=98.9$ | $5,83 \text{ g/cm}^3$ |

1.1.2 Estabilización de la fase tetragonal

En la circonita pura, cuando la fase tetragonal se enfría se produce la transformación a fase monoclínica (estable a temperatura ambiente). Esta transformación tiene lugar a unos 850°C y es de carácter martensítico, es decir, sucede sin difusión e involucra el movimiento simultáneo de átomos una distancia menor a su diámetro, lo que produce un cambio abrupto en la red y además está acompañada de un cambio de volumen (expansión) del 4%, y una deformación de cizalla de 8% [3]. Así pues, en la circonita pura esta transformación de fase expansiva tiene lugar durante el enfriamiento posterior a la sinterización y provoca inevitablemente un agrietamiento general del material. Es por esto que la circonita químicamente pura no es un material de interés tecnológico.

No fue hasta 1975 cuando la circonita despertó interés como material de ingeniería, ya que se descubrió que la fase tetragonal (en principio estable sólo a elevada temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes [2]. Ahora bien, en estas circonitas tetragonales estabilizadas (TZP) se descubrió que la transformación de fase t-m podía tener lugar de forma local bajo tensiones aplicadas, lo cual constituía un interesante mecanismo de aumento de tenacidad.

Esta transformación de fase, activada por tensión en la punta de la grieta es el principal mecanismo de aumento de tenacidad, que ocurre cuando las tensiones de tracción en la proximidad a la punta de una fisura activan la transformación t-m, lo cual genera un campo de tensiones de compresión. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e

induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material [2]. Cuando la transformación sucede sin restricciones (polvos de circonia), el cambio de fase y la correspondiente expansión volumétrica ocurre libremente. Sin embargo, cuando el cerámico está sinterizado (completamente denso), la matriz impone restricciones a la expansión volumétrica, siendo esta restricción la responsable del incremento de la tenacidad de fractura del material.

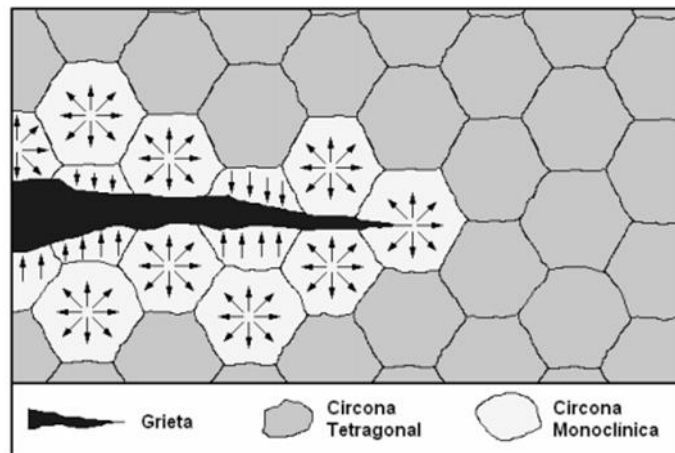


Fig. 1.3. Esquema del aumento de tenacidad provocado por la transformación t-m [2].

Termodinámicamente la transformación tetragonal-monoclinica de la circonia puede explicarse mediante la siguiente ecuación tal y como ha descrito Lange [4]:

Donde:

$$\Delta G_{t-m} = \Delta G_C + \Delta U_{SE} + \Delta U_S \quad (\text{Ec. 1.1})$$

- ΔG_C : energía libre (depende de temperatura y composición).
- ΔU_{SE} : energía de transformación (asociada con la partícula transformada y la matriz circundante).
- ΔU_S : cambio de energía (relacionado con la superficie de la inclusión).

La condición para que tenga lugar la transformación es que $\Delta G_{t-m} \leq 0$. Mediante la adición de dopantes tales como CaO, MgO, CeO₂ o Y₂O₃ se reduce la fuerza impulsora de la transformación t-m y por lo tanto su temperatura, lo que hace posible la retención de la fase tetragonal metastable a temperatura ambiente.

1.1.3 Materiales cerámicos basados en circonita

En función de la cantidad de óxido estabilizante añadido pueden estabilizarse diferentes estructuras, utilizándose actualmente, de este modo tres tipos de materiales basados en circonita:

- ✓ Si la cantidad de MgO, CaO o Y_2O_3 añadido es superior a 16%, 16% y 8% respectivamente, se estabiliza solamente la fase cúbica. Se trata por tanto de circonita totalmente estabilizada FSZ (*Fully Stabilized Zirconia*).
- ✓ La circonita parcialmente estabilizada o PSZ (*Partially Stabilized Zirconia*) se obtiene con cantidades de óxidos inferiores (como mínimo 8% MgO o de CaO y alrededor de 3-4% de Y_2O_3) [4]. La circonita obtenida tiene una microestructura de granos gruesos consistentes en circonita cúbica con un diámetro aproximado entre 40 y 70 μm , rodeados por granos más pequeños de circonita tetragonal metastable. La fase cúbica puede contener pequeños precipitados lenticulares de fase tetragonal.
- ✓ Uno de los sistemas más estudiados dentro de los materiales cerámicos de circonita se encuentran los TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*), material compuesto por fase tetragonal casi al 100%. Su tamaño de grano se encuentra entre 0.2-1 μm . La importancia de estos materiales se debe a sus excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente además de su buena resistencia al desgaste. Generalmente se estabiliza con óxidos de itrio y cerio (empleados en el presente proyecto), que se designan con los prefijos Y y Ce respectivamente acompañado por un número que representa el porcentaje molar.

1.1.3.1 Circonitas dopadas con itria

La circonita tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP) ha sido ampliamente estudiada [1] [4] [5] [10]. Típicamente los materiales comerciales de Y-TZP contienen entre 1,75 y 3,5% molar de Y_2O_3 . La sinterización se realiza entre 1400 y 1500°C, lo que permite obtener unas cerámicas de grano muy fino y con buenas propiedades mecánicas. Su microestructura consiste mayoritariamente en granos tetragonales de pequeñas dimensiones (0,2 – 1 μm).

El diagrama de fases de la figura 1.4 muestra que la transformación eutectoide se produce a baja temperatura (565°C), esto se debe al hecho de que por debajo de 1200°C la difusión catiónica es muy lenta. Al aumentar la cantidad de estabilizante, se aumenta también el porcentaje de fase cúbica (fase que no participa ni en la degradación del material ni en su fortalecimiento). De esta manera, al incrementar la cantidad de dopante mejora la resistencia a la degradación pero disminuye la resistencia a las fracturas. Por lo tanto, se debe encontrar un compromiso que pueda garantizar unas buenas propiedades mecánicas. Generalmente se consigue con una concentración en torno a una concentración de Y_2O_3 3% molar [1].

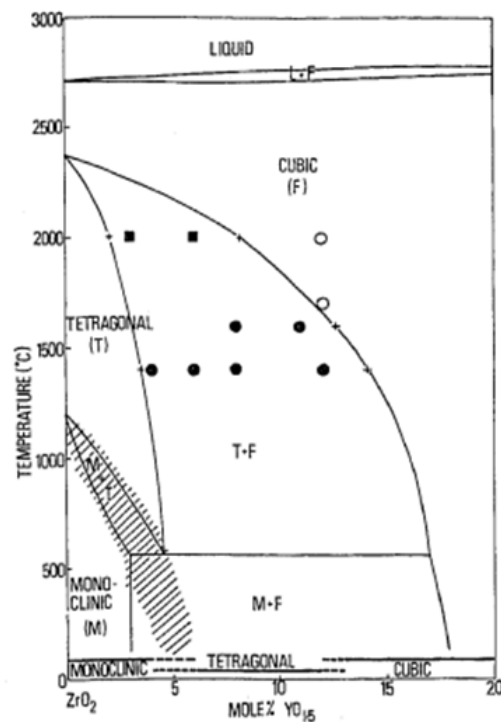


Fig. 1.4. Diagrama de fases del sistema circona-itra.
Región rayada: transición t-m [4].

Entre los diversos materiales cerámicos de circona, los Y-TZP presentan grandes desventajas con respecto a otros tales como la estabilidad química y la baja resistencia a la fractura, a pesar de que tienen excelente resistencia mecánica [5]. Generalmente se ha encontrado que estos materiales tienen una resistencia mecánica aproximada de 1000 MPa y una tenacidad a la fractura de aproximadamente $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Sin embargo estos materiales presentan una transformación espontánea a fase monoclinica bajo exposición de ambientes húmedos, la susceptibilidad a este fenómeno depende del tamaño de grano del material. Bajo la influencia de agua a temperaturas moderadas (50-250°C) este cambio de fase puede ocurrir muy rápido [6]. Por otro lado, la tenacidad a la fractura alcanzable disminuye a medida que se incrementa el contenido de óxido de itrio. Las concentraciones típicamente más empleadas son las que tienen bajo contenido de itrio, pero lo suficientemente elevado para evitar la transformación espontánea, típicamente se corresponden con 3Y-TZP.

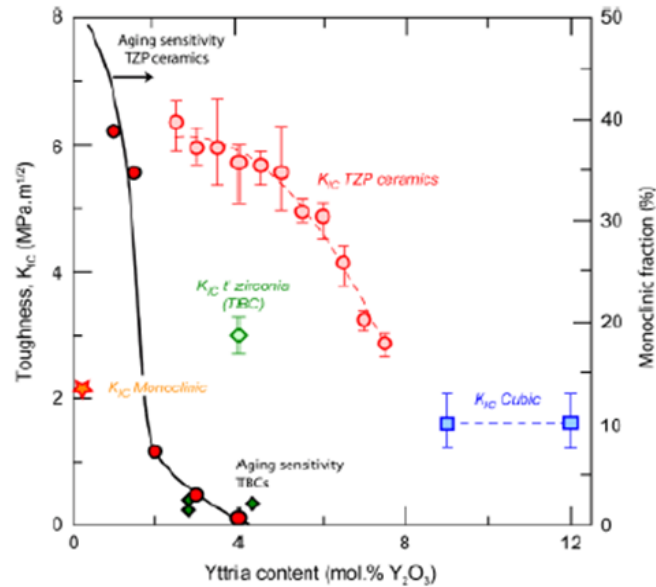


Fig. 1.5. Tenacidad a la fractura y sensibilidad al envejecimiento del sistema circonita-itria en función de la composición [1].

1.1.3.2 Circona dopada con cerio

Por otra parte, la circonita dopada con cerio (Ce-TZP) tiene una mayor estabilidad química y alta tenacidad comparada con la Y-TZP, a pesar de su baja resistencia mecánica [5]: le confiere una tenacidad de 11 MPa·m^{1/2} y una dureza de 750 kg/mm² (HV30). De acuerdo con el diagrama de fases de la figura 1.6, el material es completamente tetragonal a la temperatura de sinterización, y se convierte en metastable con respecto a la formación de fase monoclinica a una temperatura de 400°C. Pero esta composición es mucho más resistente a la degradación que las composiciones Y-TZP correspondientes. Esto es bastante interesante, ya que por ejemplo 10Ce-TZP y 3Y-TZP tienen la misma temperatura t-m, lo que implica que la fuerza impulsora para la transformación es casi la misma.

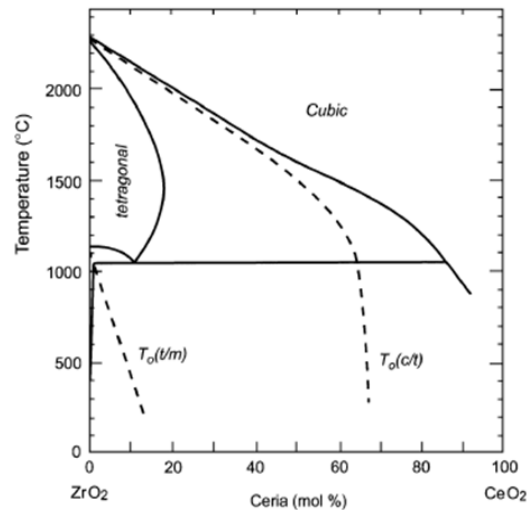


Fig. 1.6. Diagrama de fases del sistema circona-ceria [1].

Con el fin de mejorar las propiedades obtenidas con cada uno de los estabilizantes, diversos autores han estudiado el sistema obtenido de la combinación de ambos estabilizantes. Se han fabricado cerámicas Ce-Y-TZP con elevada resistencia a la flexión (>800 MPa) [7] [8]. La importancia de este sistema es encontrar el punto óptimo de composición para así obtener las mejores propiedades ya que éstas dependen enormemente de la cantidad de cada uno de los estabilizantes. La adición de Y₂O₃ mejora la resistencia mecánica de Ce-Y-TZP sin embargo, el efecto del contenido de CeO₂ en la resistencia mecánica depende del contenido de itrio. Para un contenido de Y₂O₃ mol% <2 el aumento del contenido de óxido de cerio aumenta la resistencia mecánica mientras que la resistencia mecánica es inversamente proporcional al contenido de óxido de cerio para mol% Y₂O₃ >2. La correlación de dureza y tenacidad para el sistema Ce-Y-TZP muestra una relación inversa. Considerando el efecto del tamaño de grano sobre ambas propiedades, se observa también una tendencia inversa similar. Cuando el tamaño de grano aumenta, la dureza disminuye y sin embargo se producen aumentos de tenacidad [7] [9] [10].

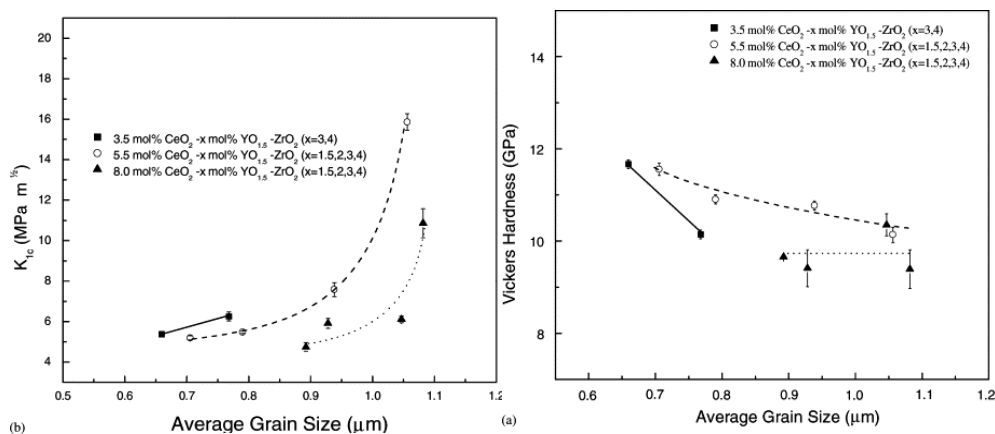


Fig. 1.7 Variación de la dureza y tenacidad en función del tamaño de grano [7].

1.2 Degradación a baja temperatura

El mecanismo responsable de la alta resistencia a la fractura de la circonita es la transformación t-m tal y como se ha comentado. Sin embargo, la fase tetragonal puede transformarse espontáneamente a fase monoclinica en la superficie del material bajo ciertas circunstancias (exposición a ambientes húmedo a temperatura moderada), lo cual conlleva a una caída drástica de las propiedades mecánicas a largo plazo. Este fenómeno se conoce como degradación hidrotérmica a baja temperatura (LTD) [4].

La transformación ocurre por un mecanismo de nucleación-crecimiento. La nucleación tiene lugar en los granos menos estables (granos con cantidad de Y_2O_3 baja y/o tamaño grande y/o sometidos a tensiones internas altas). El número de núcleos aumenta continuamente con las tensiones debido a la penetración de agua. Así mismo, el crecimiento se produce porque la transformación de un grano pone a sus granos vecinos en un estado de tensión en la superficie del grano que desestabiliza la fase tetragonal reduciendo la energía de deformación asociada a las partículas transformadas. Se produce de esta manera un mecanismo en cadena, en el que se produce un aumento volumétrico e induciendo la microfisuración, lo que crea un camino para que el agua penetre en el material. Radicales de agua penetran en la red de la circonita tetragonal hacia el interior del material haciendo que el proceso de degradación vaya avanzando con el tiempo de exposición hidrotérmica [4].

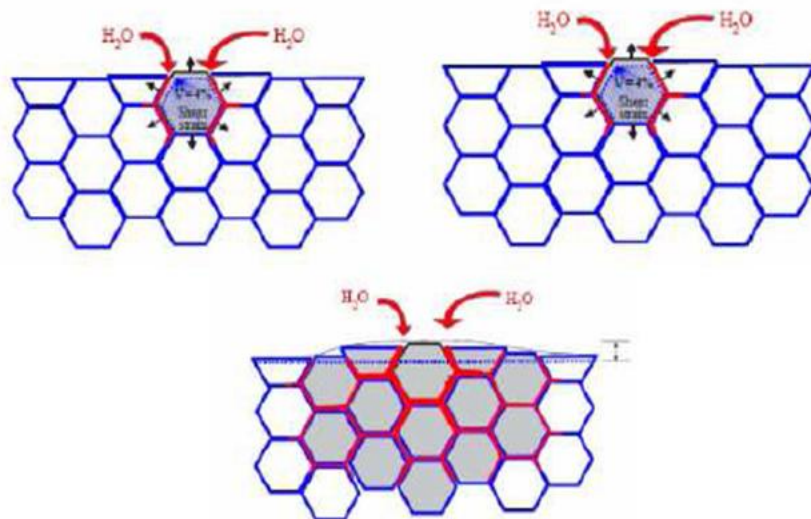


Fig. 1.8. Desestabilización de la fase tetragonal de la circonita debido a la penetración de agua.

La degradación hidrotérmica fue descrita por primera vez por Kobayashi a temperaturas cercanas a 250°C en aire y sus principales características fueron resumidas por Yoshimura de la siguiente manera [11]:

- (1) La degradación ocurre más rápidamente en un rango de temperaturas crítico entre 200-300°C y es dependiente del tiempo.
- (2) Es causada por la transformación t-m acompañada de microagrietamiento.
- (3) La transformación progresa desde la superficie hacia el interior del material.
- (4) El agua o vapor de agua aumenta la transformación.
- (5) La disminución del tamaño de grano y el incremento del contenido de estabilizante retardan la transformación.
- (6) El efecto a largo plazo de la degradación es la reducción de la resistencia mecánica.

1.2.1 Factores que influyen en la degradación hidrotérmica

Los principales factores que afectan a la cinética de degradación con los que influyen en la estabilidad de la fase tetragonal [12]:

- A. Tamaño y forma de grano: el tamaño crítico del grano tetragonal es uno de los principales factores que influyen en este tipo de transformación. Una vez que ha sido superado, se producirá la transformación t-m espontáneamente.
- B. Contenido y distribución de estabilizante: la concentración de óxido estabilizante influye en la velocidad de degradación.
- C. Porosidad: un material con poros superficiales ofrece una vía de acceso al interior del material a las moléculas de agua. Este suceso provoca la descohesión de los granos y de esta manera una disminución de las propiedades mecánicas.

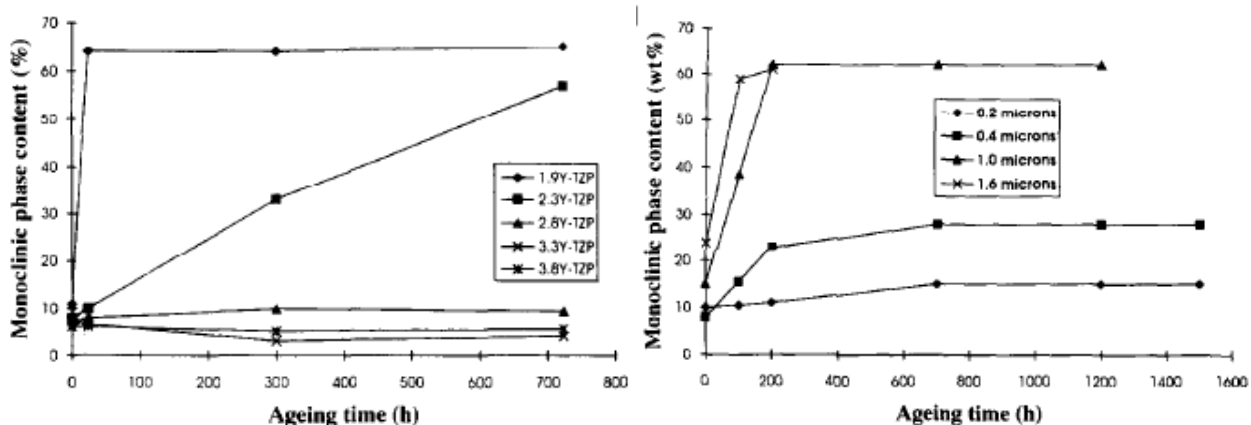


Fig. 1.9. (a) Dependencia tamaño de grano/transformación de fase para 3Y-TZP a 230°C en aire (b) Dependencia contenido de dopante/transformación de fase a 300°C en aire [12].

La cinética de este proceso puede describirse mediante el modelo propuesto por Avrami-Johnson [4]:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-(bt)^n\right) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde:

- α : es la fracción de fase tetragonal que se ha transformado a fase monoclinica.
- t : tiempo de exposición de la muestra.
- n : constante.
- b : parámetro dependiente de la temperatura, en el rango 37°C-140°C, b sigue la ley de Arrhenius:

$$b = b_0 \cdot \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Donde:

- R : constante de los gases ideales.
- Q : energía de activación.
- T : temperatura absoluta.

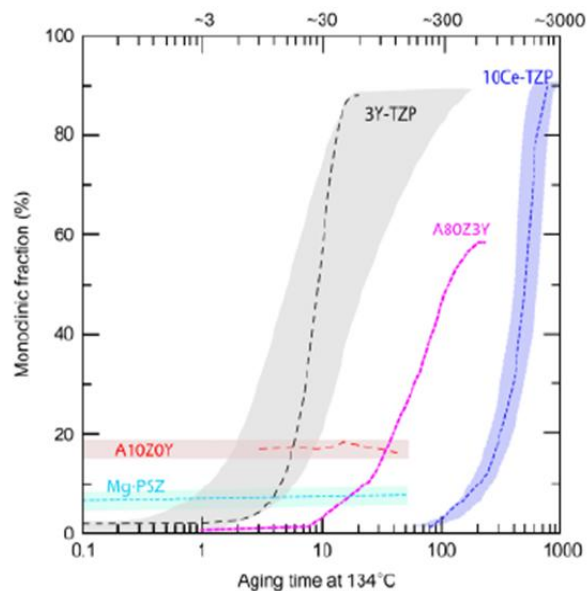


Fig. 1.10. Cinética de la degradación a baja temperatura para diferentes tipos de cerámicas basados en circona [1].

1.3 Adición de alúmina a la circonita

La alúmina, Al_2O_3 , es una cerámica ampliamente estudiada y con diversas aplicaciones a alta temperatura, herramientas de alta dureza y desgaste. Tiene un gran número de buenas propiedades pero al igual que el resto de cerámicos, posee una baja tenacidad.

Existen diversas formas cristalográficas de alúmina, pero la que se utiliza en aplicaciones estructurales es normalmente el corindón. Su forma monocristalina se denomina zafiro. Esta estructura consiste en átomos de oxígeno con estructura hcp donde los átomos de aluminio ocupan 2/3 de los huecos octaédricos. Las dimensiones de esta estructura hcp son: $a = 0.4759 \text{ nm}$, $c = 1.2992 \text{ nm}$. La densidad teórica es de 3.98 g/cm^3 .

La adición de alúmina a una cerámica TZP ayuda a producir un tamaño de grano inferior durante la sinterización, y por tanto ayuda a reducir la transformación t-m. Además, la dispersión de granos de alúmina estables en el compuesto matriz ayuda a resistir la expansión de volumen de estos granos que acompaña en la transformación de fase tetragonal/monoclínica. La reducción de grano también influye en las propiedades mecánicas [13] [14].

Objetivos

Múltiples estudios revelan que la combinación de cerámicas Ce-TZP, Y-TZP y Al_2O_3 producen materiales con excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la degradación hidrotérmica, y todo ello ocurre en un grado determinado de concentración de cada uno de ellos [10]. Es en esas condiciones y en el modo de preparar dichos compuestos donde se centrará el presente proyecto.

Experimental

El procedimiento experimental se ha desarrollado en distintas etapas, considerando en cada una de ellas unos parámetros de estudio diferentes consiguiendo así las mejores condiciones de trabajo. De esta manera es posible diferenciar las siguientes fases:

1ª) Estudio de la temperatura de sinterización: en esta fase se partió de un mismo polvo basado en 99% de 3Y-TZP al cual se le añadió un 1% de CeO_2 . Dicho polvo fue utilizado para producir tres materiales sinterizados a diferente temperatura para analizar la influencia de cada una de ellas en las propiedades del material.

2ª) Estudio de los parámetros de mezcla y molienda: a partir de materiales de igual composición y temperatura de sinterización (obtenida mediante el estudio anterior) se estudian las condiciones de mezcla que presentan mejores propiedades y microestructura.

3ª) Estudio de la composición del material: en esta fase ya se habían clarificado las condiciones de molienda y temperatura de sinterización. Esta fase se focalizó propiamente en el efecto de considerar dos mezclas diferentes de 3Y-TZP y 10-CeTZP, modificando la composición y mediante el estudio de las propiedades mecánicas se determina la composición óptima.

4ª) Mejora del material: a partir de los resultados obtenidos en la fase anterior y tras el análisis de los mismos, se mejoró las propiedades del material final mediante la adición de alúmina. Como ya se ha comentado, esto permitió producir un material a partir de una mezcla de polvos interesante y adicionalmente con tamaño de grano más fino de lo normal.

3.1 Preparación de las muestras

En cada una de las fases descritas anteriormente el proceso de preparación del material es el mismo, variando únicamente las condiciones y parámetros de operación. Primeramente será necesario preparar el polvo y posteriormente proceder con la elaboración de los discos empleados para el estudio de las propiedades mecánicas y microestructura. Las operaciones realizadas durante este proceso son las que a continuación se describen.

3.1.1 Preparación del polvo

3.1.1.1 Molienda

La primera operación llevada a cabo en el proceso de preparación del material, y la más importante en la elaboración de la materia prima, es la molienda.

El material se tritura y desintegra en un contenedor cilíndrico mediante bolas. Estas bolas y el material a moler son accionadas por las fuerzas centrífugas debido a la rotación del recipiente sobre su propio eje debido a la rotación del disco de soporte. El recipiente de molienda y el disco giran en direcciones opuestas de tal manera que las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en la misma dirección y en direcciones opuestas. Esto da como resultado un efecto de abrasión entre las bolas de molienda y la pared interior, y un efecto de impacto cuando las bolas impactan con la pared del recipiente de molienda debido al movimiento del mismo.

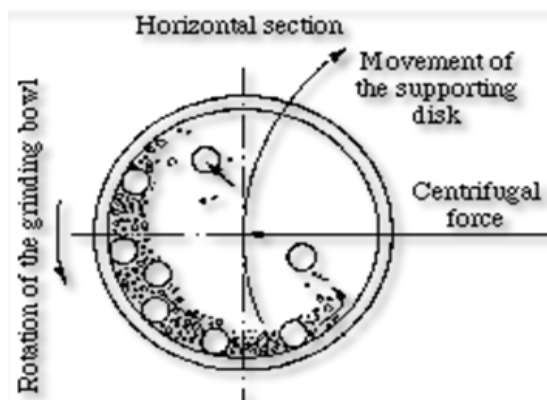


Fig. 3.1 Movimientos durante el proceso de molienda.

Diversos parámetros son los que influyen sobre esta operación y por tanto deben tenerse en cuenta:

- **La velocidad de rotación (r.p.m) y tiempo de molienda.** Están íntimamente relacionadas. Una velocidad elevada reduce considerablemente el tiempo de molienda. Pero en este sentido existe una limitación importante, la temperatura: cuando se emplea una velocidad de molienda muy elevada, el tarro contenedor del polvo se puede calentar enormemente debido a la fricción existente. Existe una temperatura máxima permitida de 150°C según la recomendación del manual. Por tanto, el tiempo y velocidad de mezcla se determinan con el criterio de que el tarro no supere dicha temperatura. Ambos parámetros deben ser determinados experimentalmente.

- **Cantidad de bolas.** Las bolas deben ocupar entre el 30-55% del volumen interior del tarro del molino.

- **Tamaño de las bolas.** En este sentido dos factores hay que tener en cuenta: la superficie de contacto con que se muele, por lo tanto las bolas pequeñas son mejores en este sentido, y el movimiento, que es de dos formas: las bolas giran entre sí, y el choque entre ellas, y en este punto se prefieren las bolas grandes. Por tanto se debe encontrar (generalmente de manera experimental) un equilibrio entre ambos factores. Se recomienda además no mezclar bolas de diferentes diámetros ya que si se hace existe riesgo de alta abrasión de las bolas.

- **Cantidad de materiales.** La cantidad de material y disolvente siempre tiene relación porque determina la viscosidad, y ésta controla el movimiento de las bolas. Si se tiene poco disolvente o mucho polvo, las bolas casi no se moverán, y si ocurre lo contrario, las bolas rebotarán en el fondo y paredes desgastándose prematuramente y generando exceso de energía térmica, calentando en exceso el cuerpo del molino.

Para evitar una abrasión excesiva, la dureza del recipiente de molienda y de las bolas empleadas, debe ser más alta que la del material utilizando; normalmente se emplean cuencos y bolas de molienda de cerámicas de zircona debido a su dureza y alta resistencia al desgaste.

Previamente a este proceso es necesario realizar un tratamiento térmico del polvo de partida (1 hora a 700°C), con la finalidad de eliminar los aditivos orgánicos presentes en los polvos de partida. Dichos polvos fueron suministrados por la empresa Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co LTD.

- HSY-3FSD: Cuya composición es la siguiente:
 - ✓ $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 94.30 %
 - ✓ Y_2O_3 : 5.70 %
 - ✓ Al_2O_3 : 0.23 %
 - ✓ Densidad relativa: 1.33 g/cm³
 - ✓ Densidad sinterizado: 6.07 g/cm³
 - ✓ Tamaño de partícula:
 - ✓ Temperatura de sinterización: 1430°C, 2 horas
- CEZ-12SD (cez-12-2): Cuya composición es la siguiente:
 - ✓ $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 84 %
 - ✓ CeO_2 : 16%
 - ✓ Al_2O_3 : 0.32 %
 - ✓ Densidad sinterizado: 6.25 g/cm³
 - ✓ Temperatura sinterización: 1450°C, 2 horas.

La alúmina empleada fue suministrada por la empresa Baikowski cuya composición es:

- ✓ Fe: 6 ppm
- ✓ Na: 13 ppm
- ✓ Si: 18 ppm
- ✓ Ca: 2 ppm
- ✓ K: 22 ppm

Cuando los polvos están listos para ser mezclados, se introducen en el tarro del molino. En este trabajo se ha empleado un molino FRITSCH Planetary Mono Mill pulverisette 6, con dimensiones: 500x370x530 mm (altura, ancho, profundidad). Se adicionan también la cantidad de bolas elegidas y del tamaño seleccionado además de etanol para realizar una mezcla húmeda. Las bolas empleadas están suministradas por TOSOH CORPORATION, y tienen las siguientes características:

- High wear Resistent zirconia Grinding Media. De diámetros: 3, 5 y 10 mm.

El molino opera de manera cíclica (mezcla-parada) durante el tiempo seleccionado. En la tabla 3.1 se indican las condiciones empleadas en cada una de las mezclas realizadas. Una vez transcurrido el tiempo marcado, se retira la mezcla obtenida que estará lista para la siguiente operación.

Tabla 3.1. Condiciones de molienda para cada uno de los materiales

| | Estudio temperatura sinterización | Estudio parámetros mezcla húmeda | | Estudio composición | | Mejora del material |
|-------------------|---|---|----------------------|--|--|---|
| Bolas | 30 g Ø = 3, 5 10 mm | 30 g Ø = 10 mm | | 30 g Ø = 10 mm | | 30 g Ø = 10 mm |
| Velocidad | 500 rpm | 500 rpm | 100 rpm | 100 rpm | | 100 rpm |
| Tiempos | 15 min + 15 min, 4 h. | 15 min + 15 min, 6 h | 15 min + 30 min, 9 h | 15 min + 30 min, 23 h | | 15 min + 30 min, 23 h |
| Cantidades | 45 g circonia + 0.45 g CeO ₂ Total: 45.45 g | 29.7 g circonia + 0.3 g CeO ₂ Total: 30 g | | 4.5 g 10Ce-TZP 25.5 g 3Y-TZP Total: 30 g | 25.5 g 10Ce-TZP 4.5 g 3Y-TZP Total: 30 g | 24.22 g 10 Ce-TZP 4.28 g 3Y-TZP 1.5 g Al ₂ O ₃ Total: 30 g |



Fig. 3.2. Detalle del tarro de molienda, antes y después de ser llenado con la solución que contiene los polvos a mezclar.

3.1.1.2 Evaporación, secado y tamizado

Tras la molienda húmeda, se obtiene una barbotina que debe someterse a calor con el fin de evaporar por completo el disolvente añadido, obteniendo únicamente la mezcla de polvos deseada.

Para ello, se vierte la totalidad del contenido del molino en un cazo, procurando retirar la totalidad de polvo existente. En una campana extractora, se emplea una placa calefactora a baja potencia para evaporar la totalidad del etanol.

Para asegurarse de que el polvo se encuentra totalmente seco, antes de proceder con el tamizado, se introduce en una estufa durante 1 hora a 100°C, asegurándose así que se encuentra completamente seco.



Fig.3.3. Proceso de evaporación y secado de la solución de polvos resultante de la molienda.

Antes de comenzar a tamizar el polvo y con el fin de agilizar y mejorar esta operación, se emplea un mortero de Ágata. Tras este paso previo, con ayuda de una tamizadora Retsch AS 200, se tamiza el polvo empleando tres tamices distintos:

- 200 mm DIA x 50 mm ISO 3310-1 250 μm
- 200 mm DIA x 50 mm ISO 3310-1 180 μm
- 200 mm DIA x 50 mm ISO 3310-1 45 μm

Con este último paso, la preparación del polvo se da por finalizada y se puede comenzar con la preparación de los discos.



Fig. 3.4. Detalle del proceso de tamizado de la mezcla de polvos molida y secada.

3.1.2 Preparación de las muestras

3.1.2.1 Compactación y sinterización

Para la operación de prensado isostático, la presión se aplica en todas direcciones contra los polvos que se encuentran en un molde flexible y para lograr la compactación se usa la presión hidráulica. Este tipo de prensado puede realizarse tanto en frío como en caliente, pero en este trabajo se empleó el prensado isostático en frío, en inglés CIP (*cold isostatic pressing*). Este tipo de compactado se realiza a temperatura ambiente, donde un molde de silicona se sobredimensiona para compensar la contracción. Se emplea agua o aceite para ejercer la presión hidrostática contra el molde dentro de la cámara.

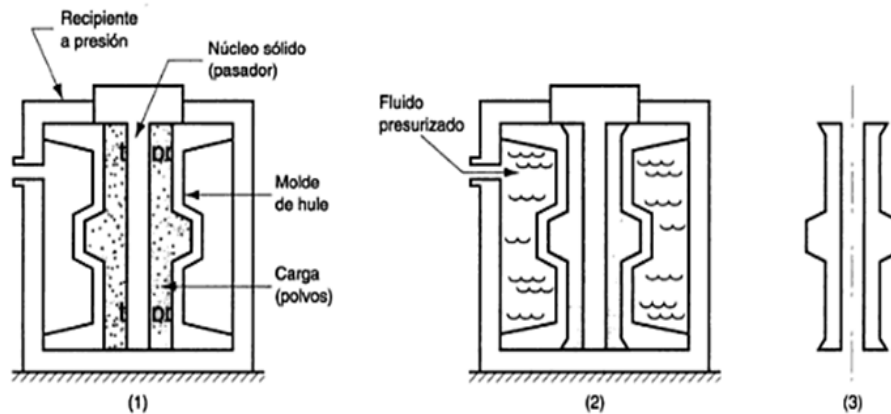


Fig. 3.5. Prensado isostático en frío. (1) Se colocan los polvos en el molde flexible. (2) Se aplica presión hidrostática sobre el molde para compactar los polvos. (3) Se reduce la presión y se retira la pieza.

Las ventajas de emplear CIP incluyen una densidad más uniforme, herramientas menos costosas y mayor aplicación a producciones pequeñas. Sin embargo, debido a que es difícil lograr precisión en la dimensión debido a la flexibilidad del molde, serán necesarias operaciones de formado y acabado antes o después del sinterizado para obtener las dimensiones requeridas.

En este caso, para la operación de compactación se emplea un cilindro de silicona de aproximadamente 27 mm de diámetro, 167 mm de largo y 6 mm de espesor. En él se incorporan entre 30 y 40 g del polvo preparado con anterioridad. A continuación se introduce en una prensa isostática para ser prensado en frío. De manera progresiva se lleva a 50, 100, 150 y 200 MPa esperando aproximadamente 5 minutos en cada paso.

Como resultado de la compactación se obtiene un cilindro que se sinteriza en un horno tubular HOBERSAL MOD ST-18 a la temperatura de sinterización seleccionada (en este caso se trabajará a 1400, 1450 y 1500°C) durante 2 horas con una rampa de 3 °C/ min. Pasado este tiempo, la barra está lista para ser retirada del horno. La figura 3.6 muestra el proceso de sinterización, en donde la meseta a 700°C se corresponde con la degradación y eliminación completa del aditivo de sinterización contenido en el polvo, el cual ayuda a la densificación y da mayor resistencia a la circona. De este proceso se obtienen unas barras de 9 ± 0.5 cm de longitud y 9 ± 0.5 mm de diámetro.

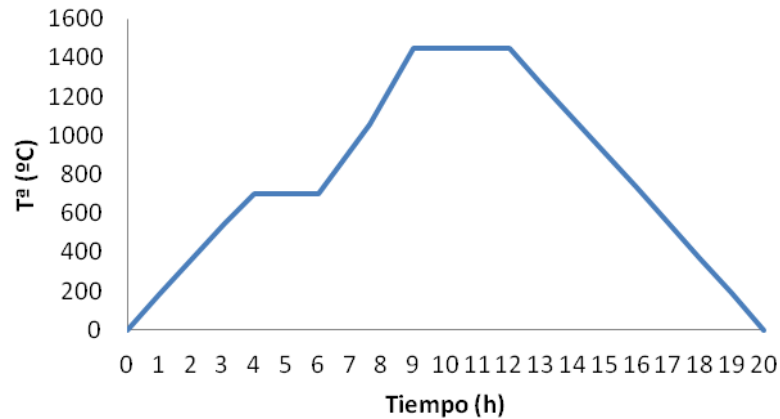


Fig. 3.6. Tratamiento térmico de sinterización.

La sinterización es el resultado de un movimiento de átomos térmicamente activados. Es un proceso mediante el cual el polvo compactado es calentado por debajo de la temperatura de fusión de cualquiera de sus fases presentes. En este caso los procesos difusionales son los dominantes, y por lo tanto requieren una energía de activación para realizar el movimiento atómico o iónico, además de espacios físicos para que el transvase de materia se pueda desarrollar.

Las etapas del proceso de sinterización pueden agruparse de la siguiente manera:

1. Enlace inicial entre partículas
2. Crecimiento de cuellos
3. Cierre de canales entre poros
4. Redondeo de poros
5. Densificación o contracción de poros
6. Engrosamiento de poros

Las cavidades entre partículas contienen inicialmente lubricante, aditivos y contaminantes. Cuando la temperatura aumenta estos compuestos se evaporan dejando poros entre las partículas. A medida que el proceso de sinterización avanza se van produciendo modificaciones en la estructura de los poros, que dependen del tiempo de sinterización, la temperatura y el tamaño de las partículas del polvo. Los poros irregulares iniciales tienden a redondearse, su cantidad se reduce y su tamaño también varía, produciendo como consecuencia de todo ello una densificación adicional del compacto.

3.1.2.2 Corte

Las barras producidas mediante el proceso de sinterización se cortan en discos de 2 mm de espesor mediante una cortadora Struers Accutom-50 semiautomática que funciona por abrasión, mediante un disco adiamantado “Diamond Cut-Off Wheel” (Metal bond high concentration) empleado para el corte de cerámicas y otros materiales de elevada dureza (>HV 800). Las dimensiones de la cortadora son: 127 mm x 0.4 mm x 12.7 mm, y se empleó agua como lubricante durante el proceso de corte de los discos.



Fig. 3.7 Cortadora Struers Accutom-50.

3.1.2.3 Desbaste y pulido

El proceso de desbaste y pulido consta de cuatro etapas. En cada una de ellas se emplea la misma pulidora, Struers LaboPol-5, y se van modificando los paños, el lubricante así como el tiempo de pulido.

En la primera etapa se realiza un desbaste grueso. Se desbastan las dos rebabas del disco (ambos lados) empleando agua como lubricante durante aproximadamente 30 segundos. A continuación se coloca un paño MD-Piano 220 para cerámicos y aproximadamente a 300 rpm y con agua como lubricante se pule uno de los lados del disco hasta que desaparezcan las rayas existentes (entre 1-2 minutos). Para el siguiente paso se emplea una suspensión de pulido de 30 μm y lubricante. Por el mismo lado que se ha pulido en el paso anterior y a elevada velocidad se pule aproximadamente durante 5 minutos.

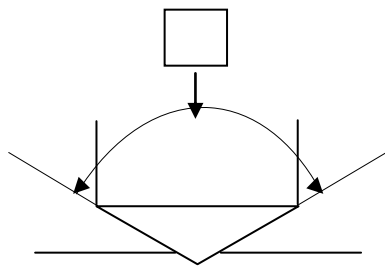
Por último, se emplea abundante suspensión de pulido de 3 μm además de lubricante. Al igual que la etapa anterior, se realiza a elevada velocidad y durante 5 minutos. Adicionalmente, aquellos discos que vayan a ser empleados para el estudio de la microestructura deberán ser pulidos a muy baja temperatura durante 10 minutos con sílice

coloidal. Tras el pulido, los discos están preparados para comenzar con el estudio de las propiedades mecánicas y microestructura. Cabe destacar que, para poder visualizar la microestructura de una muestra cerámica pulida es necesario atacarla térmicamente a unos 100°C por debajo de la temperatura de sinterización. Este ataque térmico produce el efecto de revelar los granos en la superficie pulida.

3.2 Caracterización mecánica

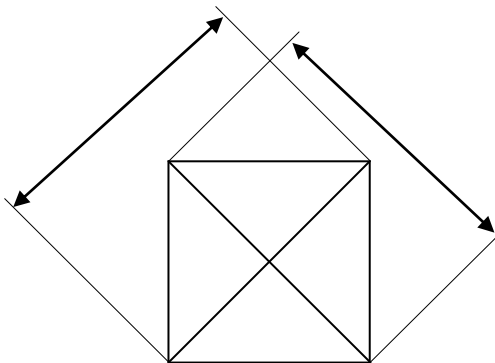
3.2.1 Dureza

La dureza de materiales sinterizados se determina mediante el ensayo de dureza Vickers. En él se emplean indentadores con una pirámide de diamante con un ángulo base de 136°. Se presiona el indentador contra el disco con la superficie pulida con una carga de 1 kg (HV1) y se miden las diagonales de la impresión cuadrada obtenida y mediante el promedio de la misma se aplica la siguiente fórmula. Se realizan 4 indentaciones de 1 kg por cada material.



$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{Ec. 3.2})$$



Donde:

- HV: dureza Vickers
- F= fuerza aplicada (kg)
- d_1 y d_2 : longitud de las diagonales (mm)

De la fórmula se obtiene un valor que hay que multiplicar por el factor 0.009807 para obtener el resultado en GPa. El tamaño de grano es uno de los principales parámetros que influyen en la dureza de un material: una disminución del tamaño de grano está relacionado con un incremento de la dureza ya que las dislocaciones generadas por el indentador son bloqueadas por las fronteras de grano.

3.2.2 Tenacidad

La tenacidad es la resistencia que ofrece un material al crecimiento de la grieta. En este trabajo se empleó el método de indentación Vickers con una carga de indentación de 10 kg (HV10) y 30 kg (HV30) sobre la superficie pulida del disco, de manera que se originarán cuatro grietas simétricas en cada una de las esquinas de la huella de indentación.

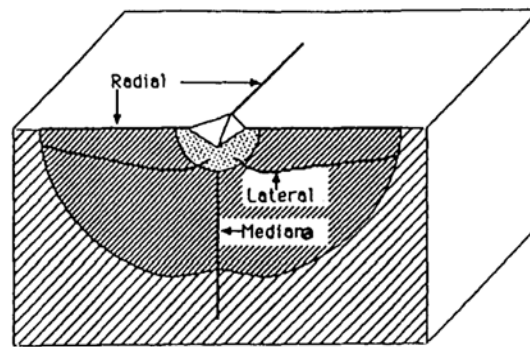


Fig. 3.8. Grietas generadas mediante indentación Vickers.

Midiendo la longitud de las grietas y de las diagonales y empleando la fórmula de Niihara es posible estimar de manera sencilla la resistencia a la fractura. Se realizan tres indentaciones de este tipo por material.

$$K_{IC} = \beta \sqrt{\frac{FH_V}{4l}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$\beta = 0.025 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0.4} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

- K_{IC} : factor de intensidad de tensiones o tenacidad a la fractura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
- H_V : dureza Vickers HV1 (GPa)
- L : longitud de la grieta (μm)
- E : módulo de elasticidad (MPa)
- F : carga aplicada (N)

Finalmente, para la visualización de las indentaciones se emplea un microscopio Olympus (Fig. 3.9). Para analizar las imágenes de microscopía óptica y de SEM se utilizó el programa Image J.



Fig. 3.9. Microscopio utilizado para visualizar los materiales bajo estudio y las huellas de indentación de los ensayos de dureza.

3.3 Densidad

Para la medida de la densidad se ha empleado una balanza de precisión, modelo Dualrange XS205 que, basándose en el método de Arquímedes, primeramente toma el peso en seco (aire) y posteriormente sumergido en agua destilada calcula la densidad.

3.4 Caracterización microestructural

Para la caracterización de la microestructura de los materiales se analizan imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), modelo JEOL JSM 6400, tomadas sobre la superficie pulida del disco. Para realizar el estudio de los tamaños de grano se toman imágenes a 20.000 x aumentos.

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de alta resolución gracias a las interacciones que se producen entre los electrones y la materia. Se basa en la medida de los electrones secundario emergiendo de la superficie de la muestra bajo el impacto de un haz de electrones primarios que recorren dicha superficie.

Esta técnica emplea un cañón de electrones consistente en un filamento de tungsteno en V por el cual pasa una corriente fuerte. La muestra es bombardeada por el haz de electrones primarios y, si éstos tienen suficiente energía, ionizan los elementos de la muestra eyectando electrones secundarios, que tienen baja energía. Tras las interacciones, los electrones secundarios emergen de la muestra y son detectados para obtener información sobre la topografía de la superficie del material.

Además de la citada emisión, pueden tener lugar otros tipos de interacciones que pueden ser empleadas complementariamente para obtener información topográfica o sobre la composición de la muestra.

3.5 Degradación a baja temperatura

Con el objetivo de estudiar la susceptibilidad a degradación hidrotérmica de los materiales producidos, se realizó un ensayo de exposición a vapor de agua en autoclave a 131°C y 2 bar durante 72 horas. El autoclave permite exponer los materiales estudiados a un ambiente de vapor de agua presurizada que propicia la transformación de la fase tetragonal a fase monoclinica en la superficie expuesta de las muestras. Según Chevalier [4] una hora en autoclave bajo estas condiciones equivale a 3 años de degradación *en vivo* de un implante de circona TZP en el cuerpo humano.

Existen diferentes métodos para evaluar los cambios de fase de un material policristalino. Entre ellos la difracción por rayos X es la más utilizada. Esta técnica permite, fundamentalmente por la observación de fenómenos de difracción, evaluar la organización interna de la materia y estudiar su estructura cristalina o molecular. En los espectros de difracción de rayos X se detectan diversos picos de intensidad para diferentes ángulos de difracción, dichos picos se corresponden a los planos de las diferentes fases cristalinas presentes en el material, permitiendo su identificación. La medida se realiza con difracción por rayos X (XRD) sobre la superficie pulida de un disco. Para el cálculo del contenido de fase monoclinica se emplea la fórmula de Toraya [17]:

$$V_m = \frac{1.311(I_m(\bar{1}11) + I_m(111))}{1.311(I_m(\bar{1}11) + I_m(111)) + I_t(101)} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde V_m es la fracción de fase monoclinica y los tres índices: 101, 111 y -111 se corresponden respectivamente con los picos representativos de la fase tetragonal y monoclinica en el patrón de difracción, mientras que I_m representa la intensidad de cada

pico cuya área se calcula mediante integración en escala normalizada. El pico tetragonal se sitúa teóricamente en $30,2^\circ$, mientras que los picos 111 y -111 se sitúan respectivamente en $28,2^\circ$ y $31,8^\circ$.

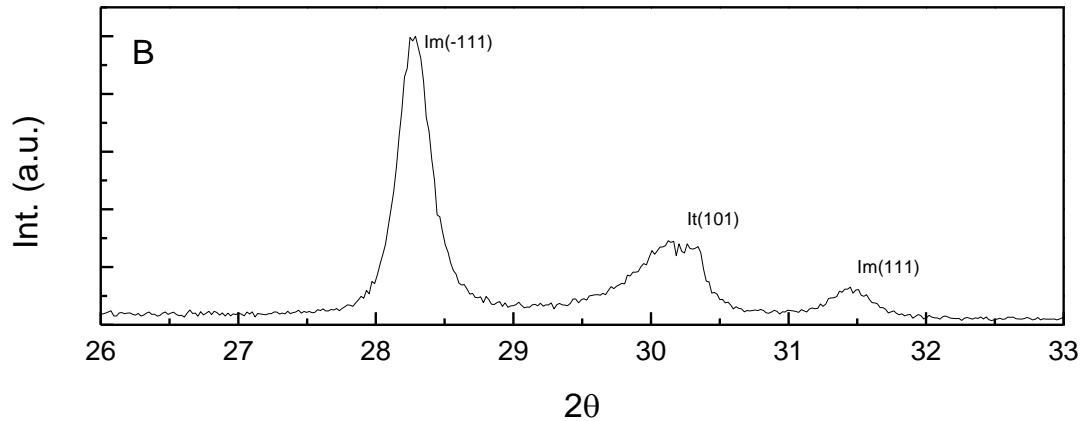


Fig. 3.10. Espectro XRD de una muestra AS sometida a un proceso de degradación.

3.6 Nanoindentación

Finalmente, se utilizó la técnica de nanoindentación (MTS Nanoindenter XP) para determinar algunas propiedades mecánicas de todos los materiales producidos. Al hundir una punta con carga de algunos μN , esta técnica permite evaluar la dureza y el módulo elástico del material (Figura 3.11). La ventaja de esta técnica es su capacidad a medir con una resolución nanométrica la profundidad de penetración que puede ser de algunos μm . Durante el proceso de indentación, se hace un registro de la profundidad de penetración, el área es determinada conociendo la geometría de la punta de indentación (en nuestro caso del tipo Berkovich, es decir una punta piramidal con tres caras).

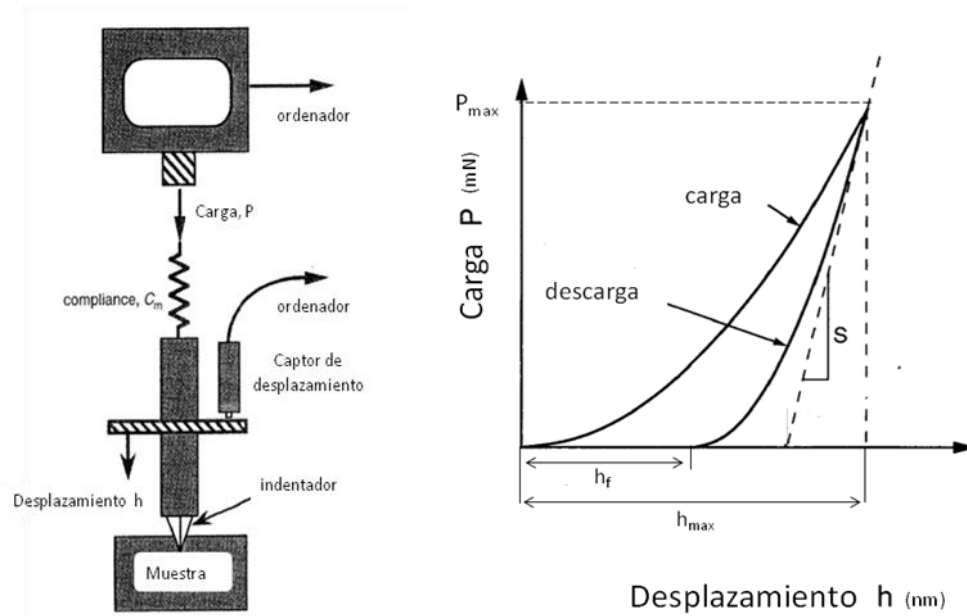


Fig. 3.11. (a) esquema del proceso de nanoindentación, (b) evolución esquemática de la carga en función del desplazamiento durante el experimento de indentación. P_{max} es el pico la carga máxima, h_{max} el desplazamiento del indentador a P_{max} , h_f la profundidad final de la huella de contacto después de la descarga y S la rigidez.

Se puede deducir la dureza y el módulo elástico del análisis de las curvas carga/desplazamiento obtenidas utilizando las ecuaciones siguientes:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.6)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.8)$$

Donde H es la dureza, P_{max} la carga máxima de indentación $A(h_c)$ el área de contacto proyectada a la profundidad de penetración h_c , S la rigidez de contacto (dP/dh). El módulo elástico reducido E_r del material se puede calcular usando el coeficiente de Poisson del material ν , el coeficiente de Poisson y el módulo elástico del indentador ν_i y E_i . β es un parámetro geométrico dependiente del indentador (para un indentador con una punta de tipo Vickers $\beta=1,012$, para una punta de tipo Berkovich $\beta=1,034$).

Resultados

4.1 Material 3Y-TZP estudiado en el grupo

Antes de comenzar a estudiar mezclas Y-Ce-TZP, se produjeron muestras empleando el polvo TOSOH- ZIRCOMA TZ-3YSB-E con dos finalidades: primeramente familiarizarse con las técnicas, materiales y maquina empleada durante la realización del proyecto, y en segundo lugar para caracterizar el material base del proyecto, la circonia. Para ello se emplearon 40 g de polvo, compactado, sinterizado, cortado y pulido mediante el procedimiento anteriormente descrito. Este material es el comúnmente referenciado como AS (*As Sintered*) en los trabajos pasados del grupo de investigación.

Tras la determinación experimental de la densidad se obtuvo un valor de $6.06 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, lo que supone más del 99% del valor teórico teniendo en cuenta que el valor teórico considerado 6.10 g/cm^3 .

Mediante la realización de ensayo Vickers se determinan tanto la dureza como la resistencia a la fractura a través de indentaciones de 1 y 10 kg respectivamente.

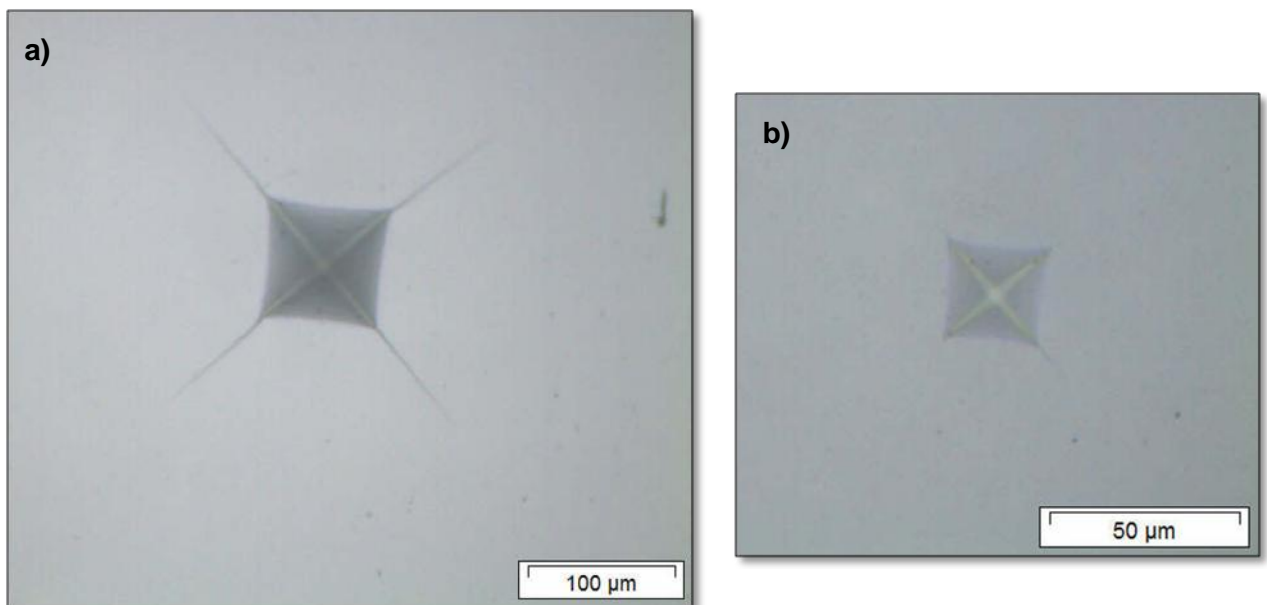


Fig. 4.1. Ensayo Vickers mediante (a) indentación de 10 kg y (b) indentación de 1 kg del material AS.

En el caso de indentaciones de 1 kg, se obtuvieron diagonales de $37.8 \pm 0.3 \text{ μm}$, lo que resulta un valor de HV1 de $12.7 \pm 0.3 \text{ GPa}$. Mediante las indentaciones de 10 kg se

generaron diagonales de $118.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$ y grietas de $79.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$, lo que supone un K_{IC} de $5.0 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Estos valores se ajustan a los valores teóricos que presenta este material.

Para analizar el tamaño de grano, se tomaron varias imágenes SEM de la microestructura del material. En total se analizaron tres imágenes SEM, lo que supuso 572 granos, obteniendo un tamaño de grano de $0.30 \pm 0.03 \mu\text{m}$. En la figura 4.2 se presenta la microestructura obtenida en este caso. Se obtiene de esta manera un resultado igual al valor teórico considerado para el tamaño de grano de la circona.

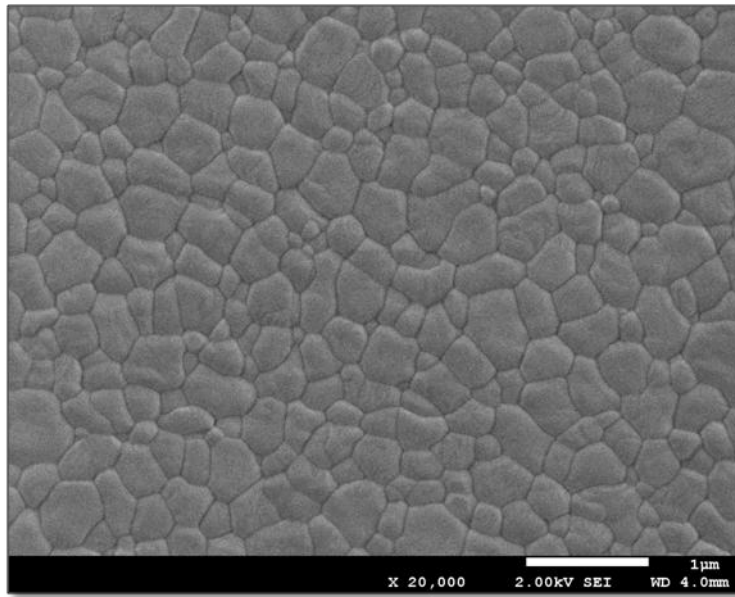


Fig. 4.2 Imagen SEM para el análisis del tamaño de grano de AS.

4.2 Estudio de la temperatura de sinterización

Para estudiar el efecto de la temperatura de sinterización, se consideró una mezcla de polvo consistente en 99% en peso del polvo de 3Y-TZP (el utilizado para el material AS) y un 1% de CeO_2 . Para llevar a cabo este estudio se realizó una molienda con las condiciones se resumen en la tabla 4.1:

Tabla 4.1 Resumen condiciones de preparación de los materiales para el estudio realizado.

| | | | |
|-----------------------------------|---|---------|---------|
| Bolas: | 30 g de cantidad $\varnothing = 3, 5 \text{ y } 10 \text{ mm}$ | | |
| Velocidad: | 500 rpm | | |
| Tiempos: | 15 min + 15 min, 4 h. | | |
| Cantidades: | 45 g circonia + 0.45 g CeO_2 Total: 45.45 g | | |
| Temperatura sinterización: | 1400°C | 1450°C | 1500°C |
| Nomenclatura: | Ce_1400 | Ce_1450 | Ce_1500 |

4.2.1 Microestructura

Las microscopías SEM de la figura 4.3, posibilitan la visualización del tamaño de grano obtenido mediante las tres temperaturas de sinterización consideradas (1400°C, 1450°C y 1500°C).

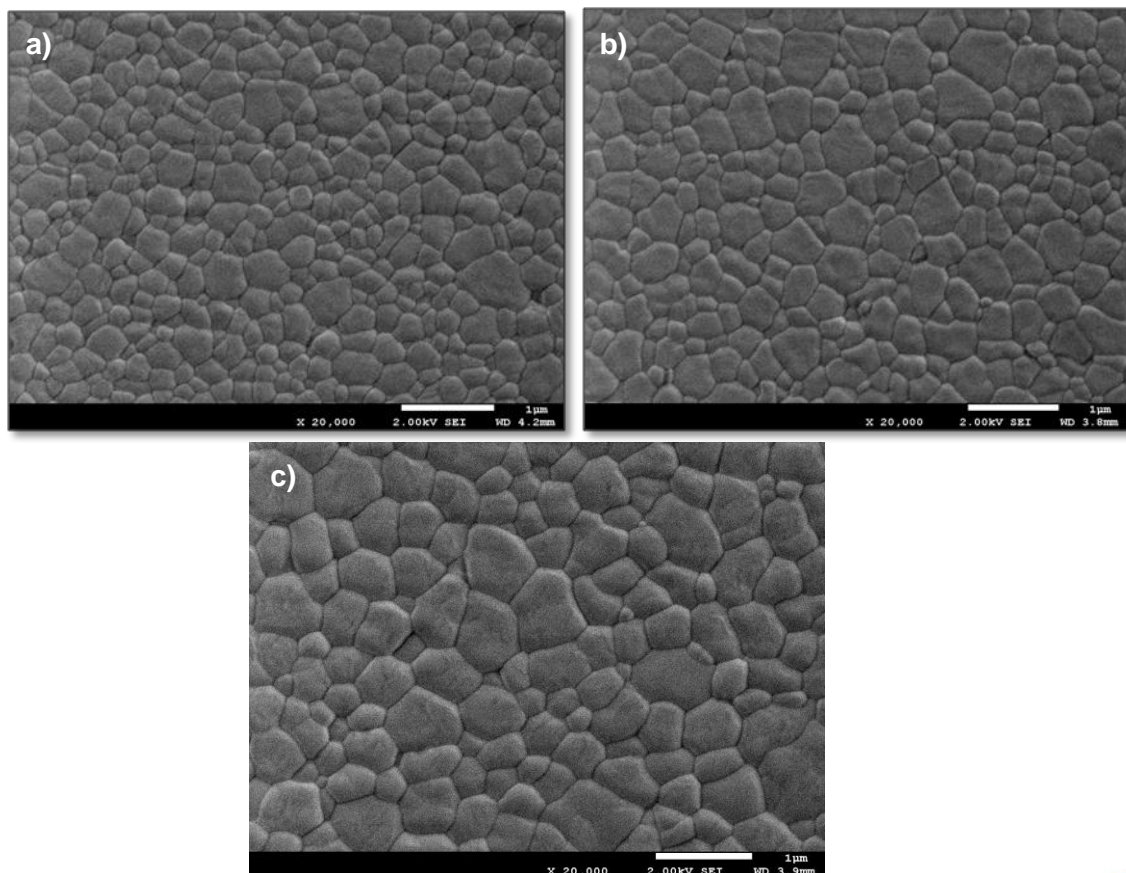


Fig. 4.3. Imágenes SEM de las microestructuras obtenidas para las temperaturas de sinterización de: (a) 1400°C, (b) 1450°C, (c) 1500°C.

A simple vista se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterización los granos se van haciendo más grandes. Realizando un estudio de manera detallada, y tras el análisis de 572 granos por condición, se observa que la apreciación inicial es cierta, obteniéndose el tamaño de grano promedio para cada material, lo cual se muestra en la figura 4.4.

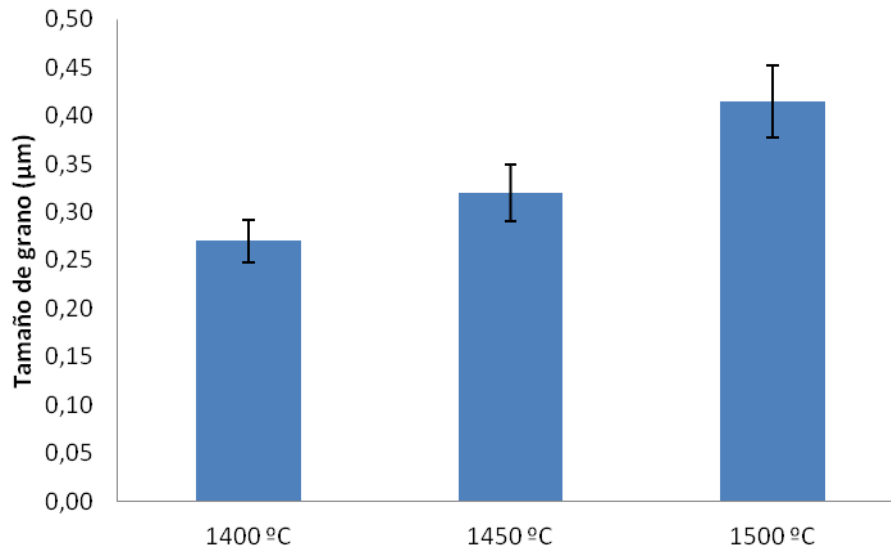


Fig. 4.4. Tamaños de grano obtenidos para diferentes temperaturas de sinterización.

Se observa por tanto que a 1500°C se obtienen los granos de mayor tamaño ($0.42 \pm 0.04 \mu\text{m}$) y a 1400°C los más pequeños (0.27 ± 0.02), confirmando así que a mayores temperaturas de sinterización, se obtiene un mayor tamaño de grano [15].

4.2.2 Caracterización mecánica

Mediante microscopía óptica se analizaron las huellas producidas mediante el ensayo Vickers. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las huellas de indentación Vickers a 1 y 10 kg para los materiales sinterizados a diferentes temperaturas. No se pudo apreciar ninguna diferencia en el tamaño de la huella producido.

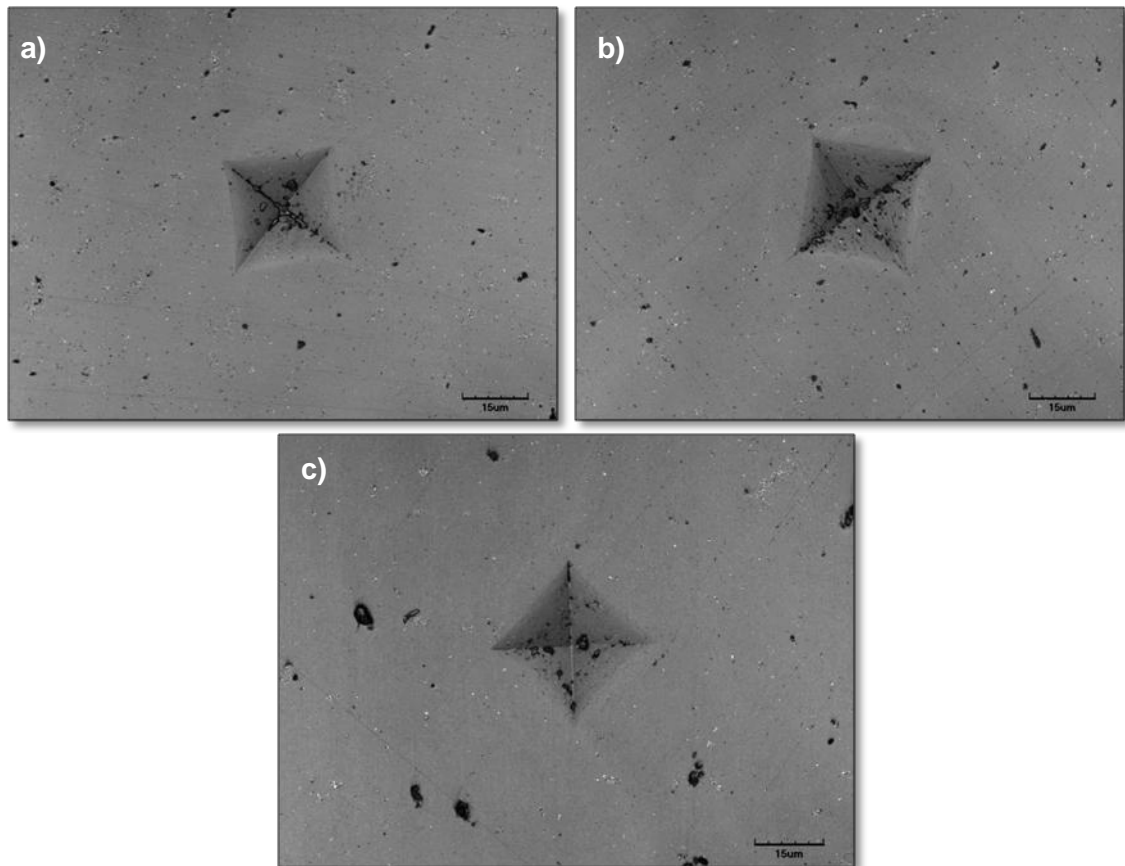


Fig. 4.5. Huellas de indentación Vickers HV1 a temperaturas de sinterización (a) 1400°C, (b) 1450°C y (c) 1500°C.

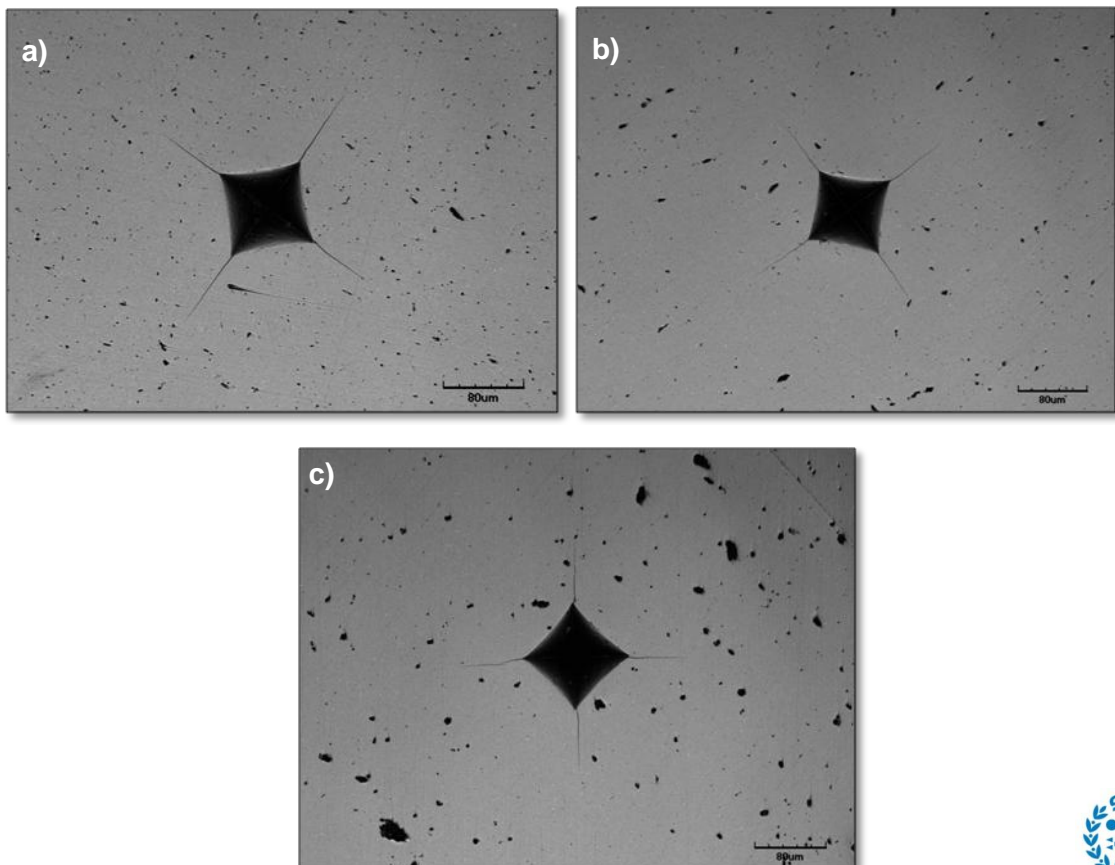


Fig. 4.6 Huellas de indentación Vickers HV10 a temperaturas de sinterización (a) 1400°C, (b) 1450°C y (c) 1500°C.

Cabe destacar que, como se puede observar en las imágenes de microscopía óptica, todos los materiales sinterizados en esta etapa presentan porosidad. Como se muestra más adelante, esta porosidad fue reducida mediante la optimización del proceso de molienda. A partir de las imágenes de microscopía óptica, se analizaron las huellas de indentación de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas, obteniéndose los resultados de la tabla 4.2. Con los valores obtenidos se calculan los valores de dureza y tenacidad que se muestran en las figuras 4.7 y 4.8.

Tabla 4.2. Medidas las huellas de indentación para los materiales sinterizados a diferentes temperaturas.

| Material | Diagonal (μm)(1 kg) | Diagonal (μm) (10kg) | Grieta (10 kg) (μm) |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ce_1400 | 38.0 ± 0.5 | 120.1 ± 1.0 | 78.2 ± 1.7 |
| Ce_1450 | 39.2 ± 0.6 | 121.2 ± 0.1 | 78.8 ± 1.0 |
| Ce_1500 | 38.2 ± 0.9 | 123.1 ± 1.7 | 73.0 ± 1.5 |

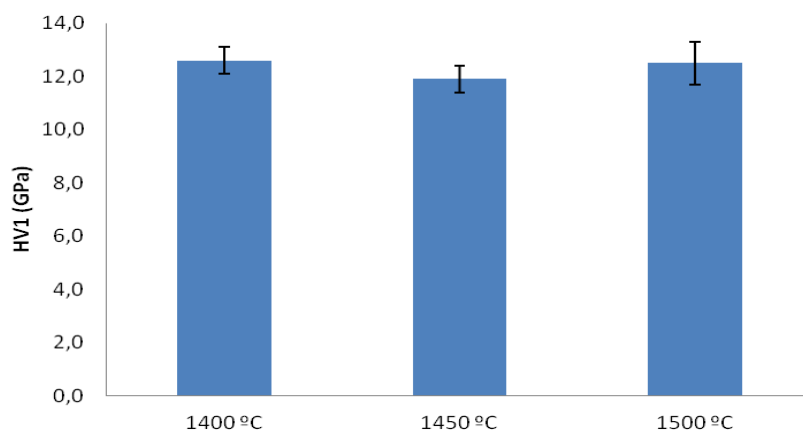


Fig. 4.7. Resultados obtenidos para ensayo de dureza a diferentes temperaturas de sinterización.

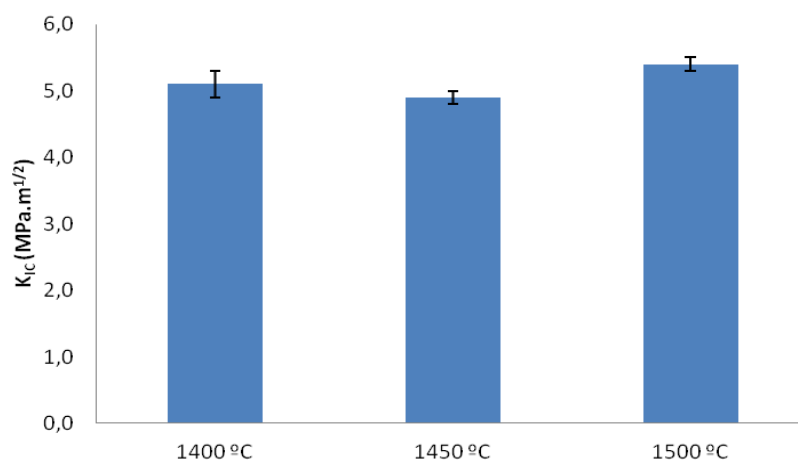


Fig. 4.8. Resultados obtenidos para ensayo de tenacidad a diferentes temperaturas de sinterización.

Considerando los errores típicos de las medidas, todos los materiales presentan dureza similar: el sinterizado a 1400 °C mostraba 12.6 GPa, seguido por el material sinterizado a 1500°C (12.5 GPa) y por último el material sinterizado a 1450°C (11.9 GPa). En lo que se refiere a la resistencia a la fractura, el material sinterizado a 1500°C el que presenta un mayor valor de K_{IC} ($5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) seguido por el material sinterizado a 1400°C ($5.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y por último nuevamente el material sinterizado a 1450°C ($4.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

4.2.3 Densidad

Las densidades experimentales obtenidas para cada uno de los materiales sinterizados son los que a continuación se presentan, y considerando una densidad teórica de 6.11 g/cm^3 para el material con una composición del 1% en CeO_2 , se obtiene lo siguiente:

Tabla 4.3. Resultados obtenidos para el estudio de densidad.

| Material | Densidad experimental (g/cm^3) | (%) Teórica |
|----------------|---|-------------|
| Ce_1400 | 6.00 ± 0.01 | 98.16 |
| Ce_1450 | 5.96 ± 0.01 | 97.51 |
| Ce_1500 | 5.97 ± 0.04 | 97.67 |

Tras el estudio de los resultados obtenidos, no se observan grandes variaciones que permitan decantarse por una u otra temperatura de sinterización, por lo tanto se ha elegido como temperatura de trabajo 1450°C, ya que es la temperatura empleada en diversos estudios para la sinterización de estos materiales.

4.3 Estudio de condiciones de mezcla y molienda

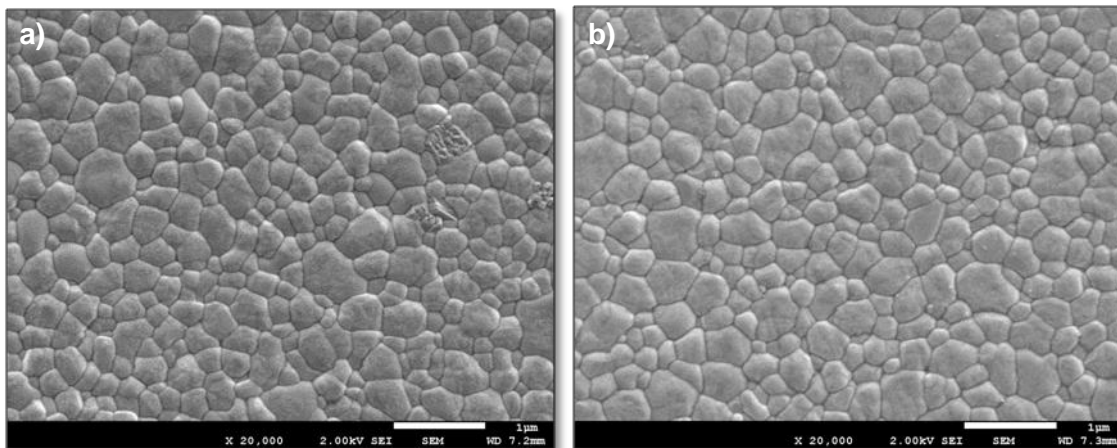
Tal y como se ha indicado anteriormente los parámetros de mezcla y molienda deben ser determinados experimentalmente y es por este motivo por el que este paso es fundamental. En él se estudian dos sistemas diferenciados con parámetros de molienda diferentes para poder determinar cuál de ellos es el procedimiento óptimo. Para llevar a cabo este estudio se han considerado las condiciones de trabajo que se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resumen condiciones de operación para el estudio parámetros de molienda.

| | | |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|
| Bolas: | 30 g, $\varnothing = 10$ mm | |
| Velocidad: | 500 rpm | 100 rpm |
| Tiempos: | 15 min + 15 min, total de 6 h | 15 min + 30 min, total de 9 h |
| Cantidades: | 29.7 g circona 3Y-SB + 0.3 g CeO ₂ Total: 30 g | |
| Temperatura sinterización: | 1450°C | |
| Nomenclatura: | Ce_500rpm | Ce_100rpm |

4.3.1 Microestructura

Las imágenes SEM para cada una de las muestras analizadas se muestran en la figura 4.9:

**Fig. 4.9.** Imagen SEM para el estudio de velocidad de molienda. (a) 500 rpm (b) 100rpm.

Como se puede ver, no se observan diferencias significativas en la microestructura de ambos materiales, por lo que se realizó un estudio detallado del tamaño de grano. Los resultados obtenidos para el análisis de 1537 granos en el caso de 500 rpm y 1504 granos para el de 100 rpm se muestran en la figura 4.10.

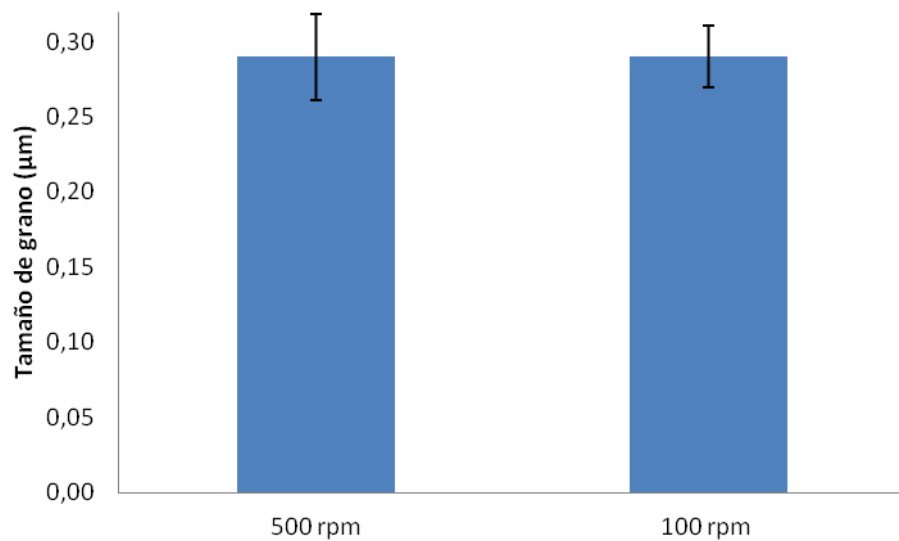


Fig. 4.10. Tamaño promedio de grano obtenido a partir de la caracterización SEM para dos materiales producidos a partir de unas velocidades de molienda de 500 y 100 rpm.

Se observa que la velocidad de molienda no tiene efectos sobre el tamaño de grano. Sin embargo, mediante observación de la superficie a menor magnificación, se observa que la velocidad de molienda tiene efectos sobre la porosidad del material final (figuras 4.11 y 4.12).

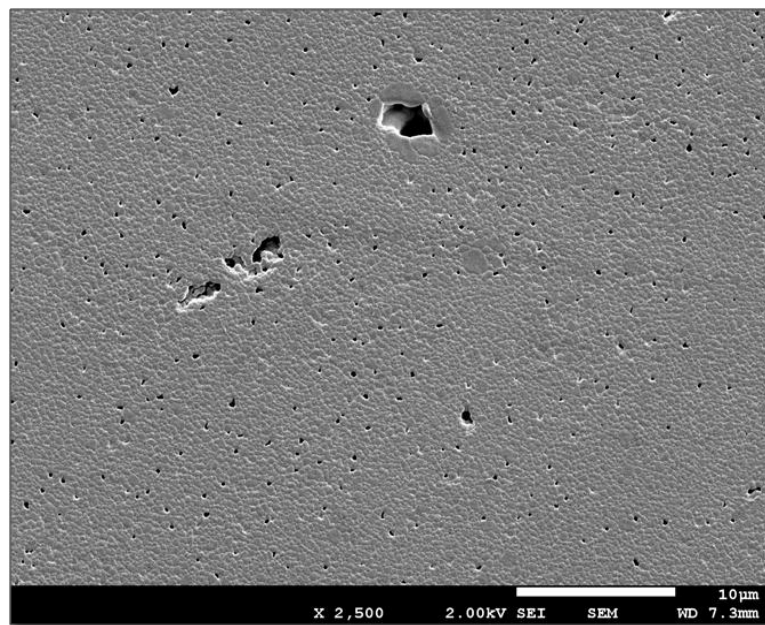


Fig. 4.11. Imagen SEM a poca magnificación de la superficie de un material producido utilizando una velocidad de molienda a 500 rpm.

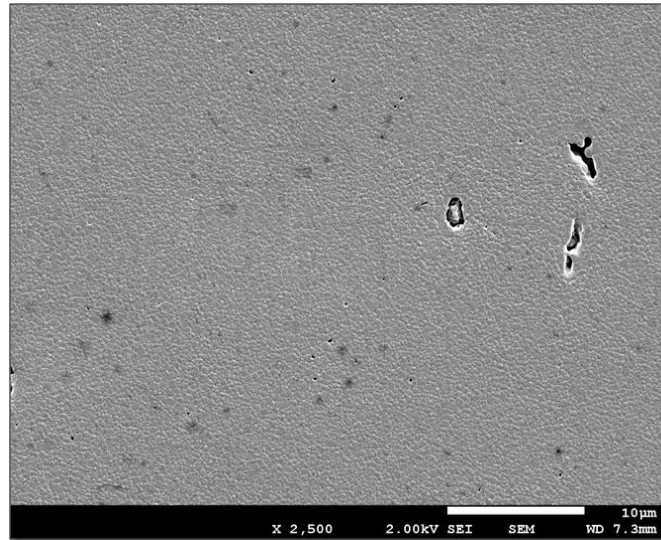


Fig. 4.12. Imagen SEM a poca magnificación de la superficie de un material producido utilizando una velocidad de molienda a 100 rpm.

4.3.2 Caracterización mecánica

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran las imágenes de microscopía óptica de las huellas de indentación Vickers utilizadas para medir la dureza y tenacidad de los materiales utilizados con diferentes velocidades de molienda. Adicionalmente, estas imágenes muestran como el material obtenido mediante una velocidad de 500 rpm es mucho más poroso que el material obtenido mediante una velocidad de 100 rpm. Cabe recalcar que durante la molienda de 500 rpm el tarro se calentaba mucho siendo necesario esperar un tiempo antes de poder tocarlo, y que el polvo producido de esta forma tenía un color grisáceo. Esto indica que 500 rpm es una velocidad de molienda demasiado elevada para producir un material de calidad.

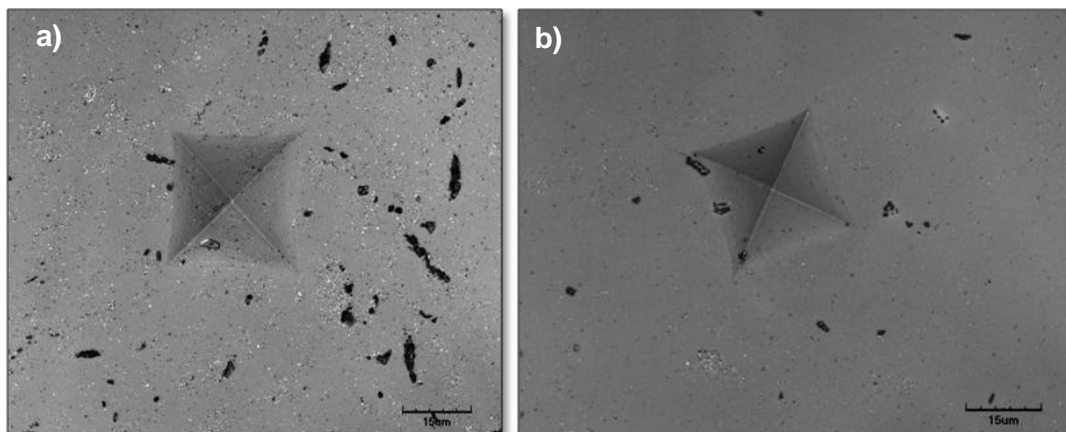


Fig. 4.13. Huellas de indentación de 1 kg para los materiales producidos con diferentes velocidades de molienda de: (a) 500rpm y (b) 100rpm.

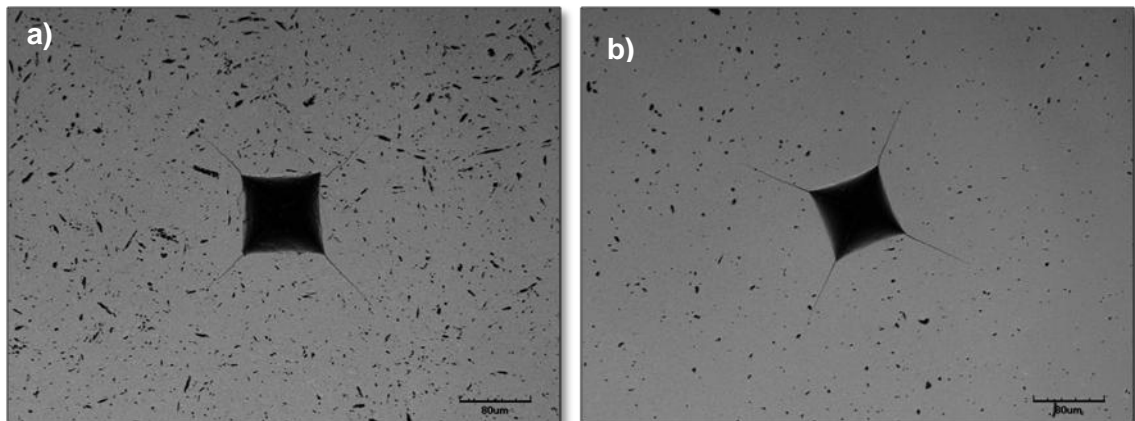


Fig. 4.14. Huellas de indentación de 10 kg para los materiales producidos con diferentes velocidades de molienda de: (a) 500rpm y (b) 100rpm.

Se analizaron las diagonales y grietas generadas en cada uno de los materiales y con ellas se determinaron los valores de HV1 y K_{IC} en cada caso, obteniendo los resultados de dureza y tenacidad de las figuras 4.15 y 4.16.

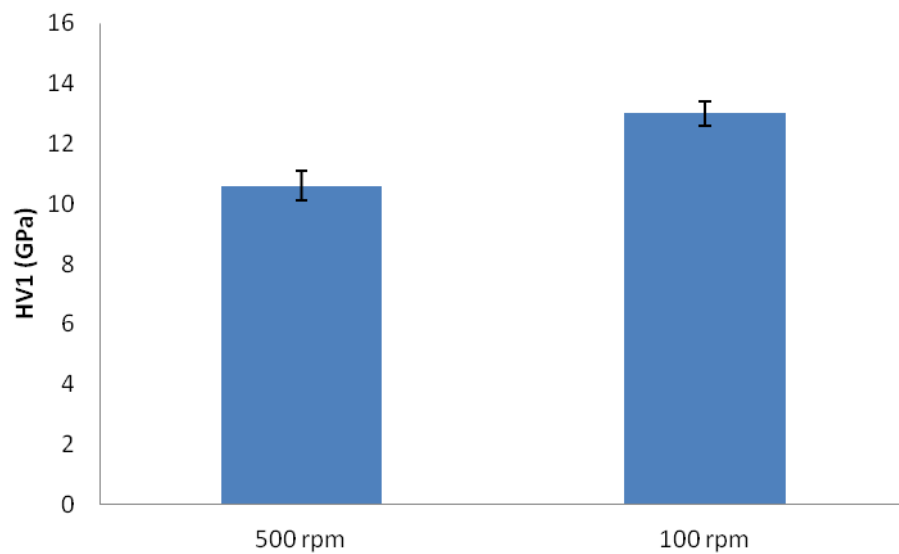


Fig. 4.15. Resultados obtenidos para ensayo de dureza a diferentes velocidades de molienda.

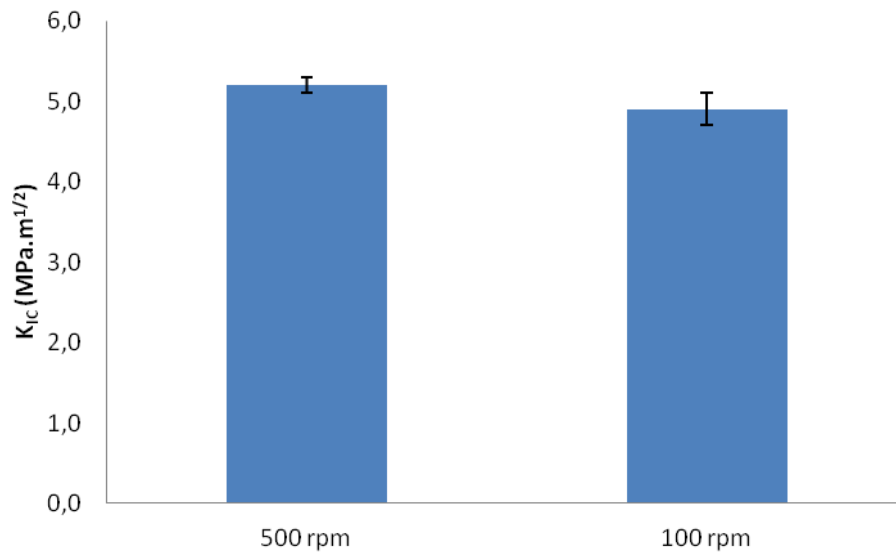


Fig. 4.16. Resultados obtenidos para ensayo de tenacidad a diferentes velocidades de molienda.

En ambos parámetros se observa grandes diferencias entre ambas muestras. Sin embargo, no se pueden considerar los resultados obtenidos como resultados reales, ya que la presencia de gran número de poros, sobre todo en la muestra de 500 rpm, provoca variaciones en la propagación de las grietas y en las huellas producidas mediante indentación. Este efecto puede visualizarse en la figura 4.17.

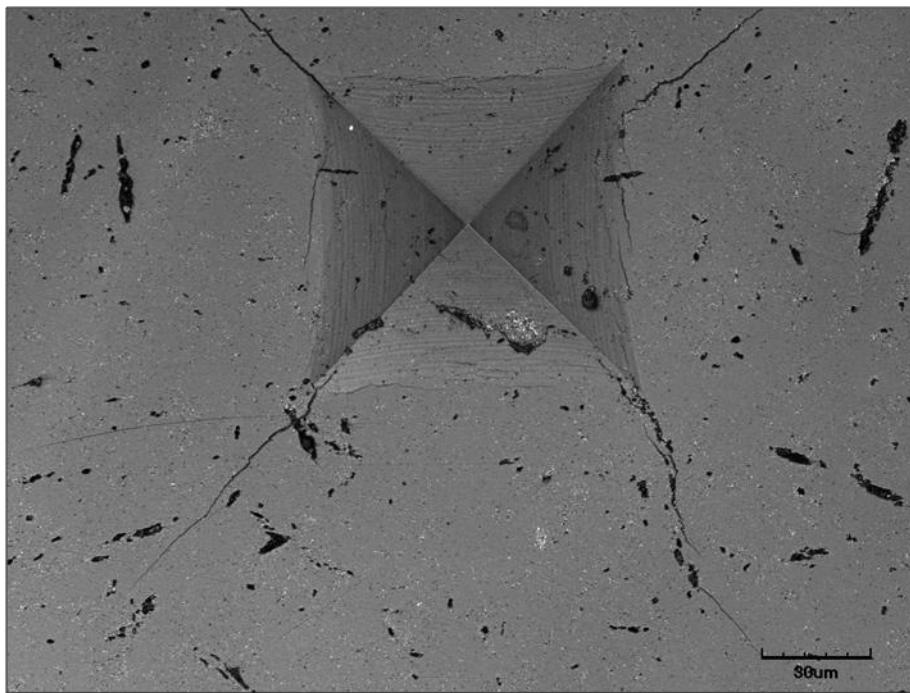


Fig. 4.17. Efecto de la presencia de poros en las grietas de indentación de muestra procesada con una velocidad de molienda de 500 rpm.

Este efecto no es tan acusado en la muestra de 100 rpm donde la formación de grietas tiene lugar de la manera esperada (figura 4.18).

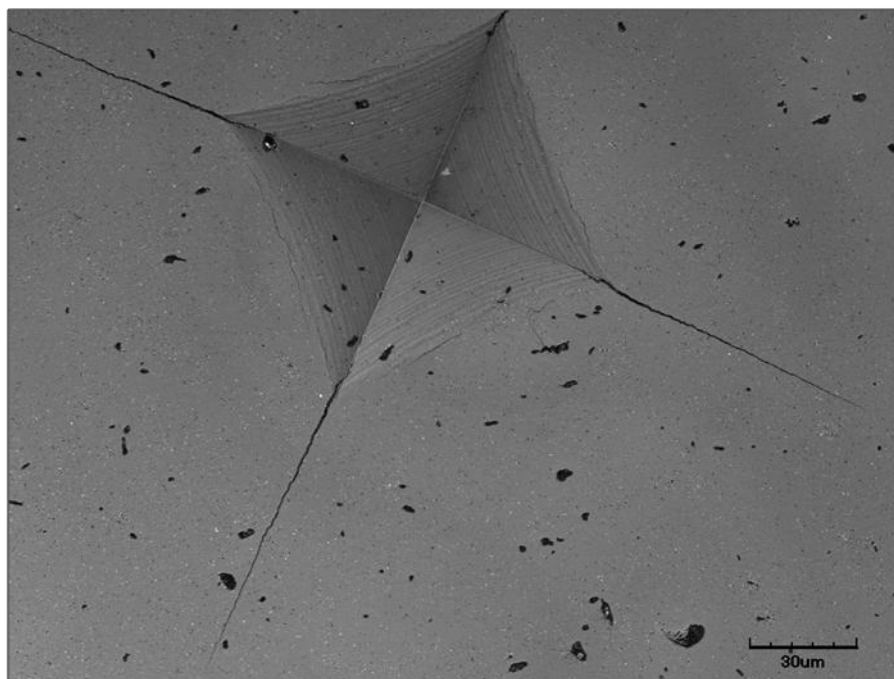


Fig. 4.18. Grietas de indentación en la muestra procesada con una velocidad de molienda de 100 rpm.

4.3.3 Densidad

El estudio de la densidad cobra gran importancia en esta fase para confirmar si las primeras impresiones acerca de la presencia de gran cantidad de poros en la mezcla procesada a 500 rpm es cierta. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Densidad de los materiales procesados a dos velocidades de molienda diferentes.

| Material | Densidad experimental (g/cm ³) | (%) Teórica |
|-----------|--|-------------|
| Ce_500rpm | 5.80 ± 0.01 | 94.93 |
| Ce_100rpm | 6.03 ± 0.02 | 98.69 |

Se observa que efectivamente la presencia de poros en la mezcla obtenida a partir de una molienda a 500 rpm es muy superior a la de la mezcla a 100 rpm. A la conclusión de esta fase de estudio, se seleccionó como velocidad de molienda 100 rpm. Esta decisión se basa, en gran parte, a que se consigue una mezcla más homogénea y con menos porosa. Por tanto, estos resultados apuntan a que se obtienen mejores resultados con una

molienda a baja velocidad durante más tiempo que una mezcla rápida durante menos tiempo.

4.4 Estudio de la composición

Una vez seleccionadas unas condiciones de molienda y una temperatura de sinterización, se produjeron dos materiales compuestos mezclando 10Ce-TZP y 3Y-TZP, diferenciándose cada material en la proporción de los polvos de partida. Las condiciones de producción se resumen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Condiciones de procesamiento de los materiales producidos para el estudio de composición.

| | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Bolas: | 30 g, Ø = 10 mm | |
| Velocidad: | 100 rpm | |
| Tiempos: | 15 min + 30 min, 23 h total | |
| Cantidades: | 4.5 g 10Ce-TZP | 25.5 g 10Ce-TZP |
| | 25.5 g 3Y-TZP | 4.5 g 3Y-TZP |
| | Total: 30 g | Total: 30 g |
| Temperatura de sinterización: | 1450°C | |
| Nomenclatura: | 85Y_15Ce | 15Y_85Ce |

4.4.1 Microestructura

Al igual que con el resto de materiales, se tomaron imágenes SEM de los materiales compuestos producidos para determinar su tamaño de grano promedio. Las microestructuras de ambos compuestos se muestran en las figuras 4.19 y 4.20.

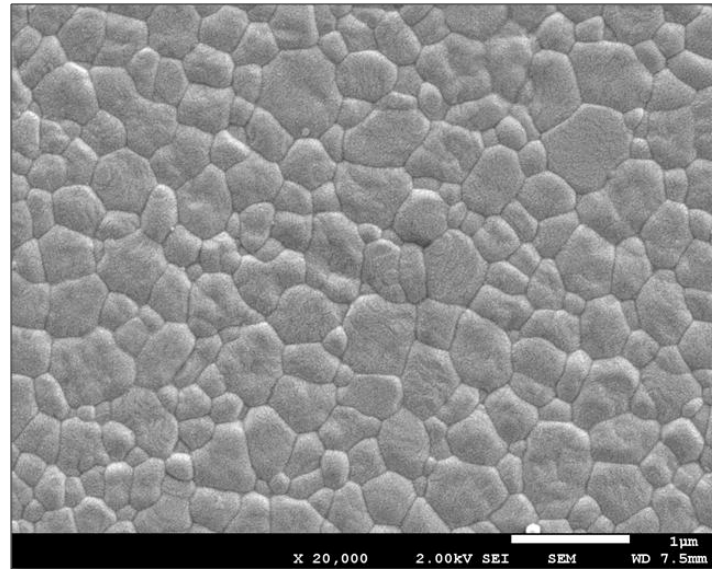


Fig. 4.19. Imagen SEM para un material compuesto de 85% de Y-TZP y 15% de Ce-TZP.

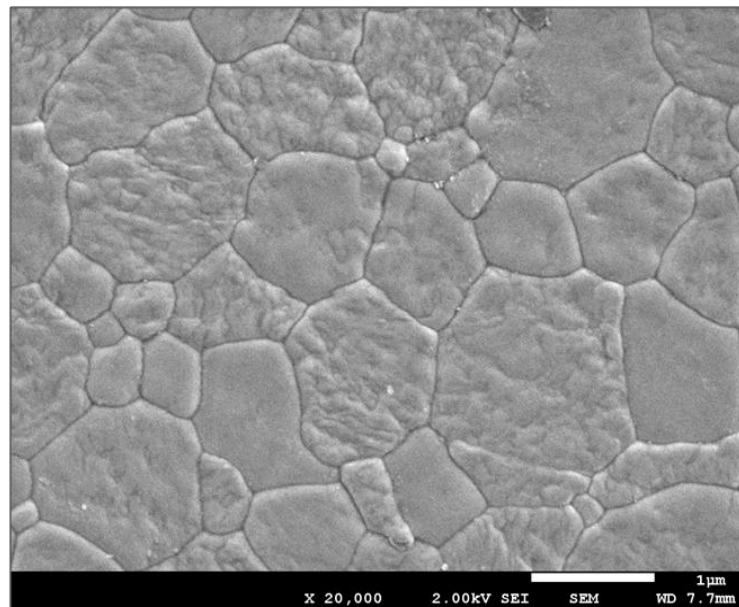


Fig. 4.20. Imagen SEM para un material compuesto de 15% Y-TZP y 85% Ce-TZP.

Como se puede observar, el material con un contenido del 85% de Y-TZP posee un tamaño de grano considerablemente inferior al del material con un 85% de Ce-TZP. Además de esto, se observa claramente la presencia de dos granos diferenciados, uno más grande (el correspondiente a Ce-TZP) y uno más pequeño (el de Y-TZP). Analizando 1296 granos en el primer caso (mayoritario en Y-TZP) y 778 granos en el segundo caso se obtienen los siguientes resultados:

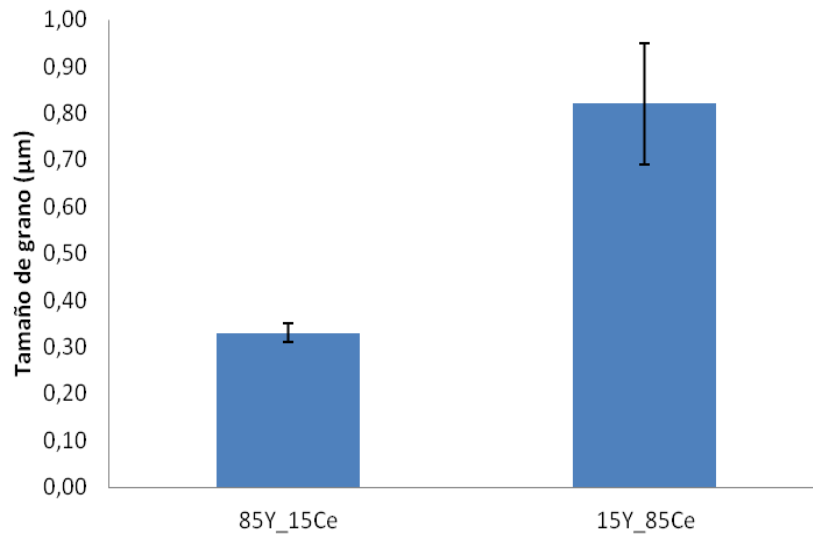


Fig. 4.21. Resultados para el estudio de tamaño de grano a diferentes composiciones.

Observando claramente que el tamaño de grano para el material mayoritario en Ce-TZP es el doble de grande que en el otro material. Este resultado confirma los trabajos reportados en la literatura que indican que la utilización de CeO_2 como estabilizante produce un material con tamaño de grano mucho mayor que utilizando Y_2O_3 .

4.4.2 Caracterización mecánica

El estudio realizado para estos dos materiales es igual que en los casos anteriores. Las imágenes de las huellas obtenidas se detallan en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24.

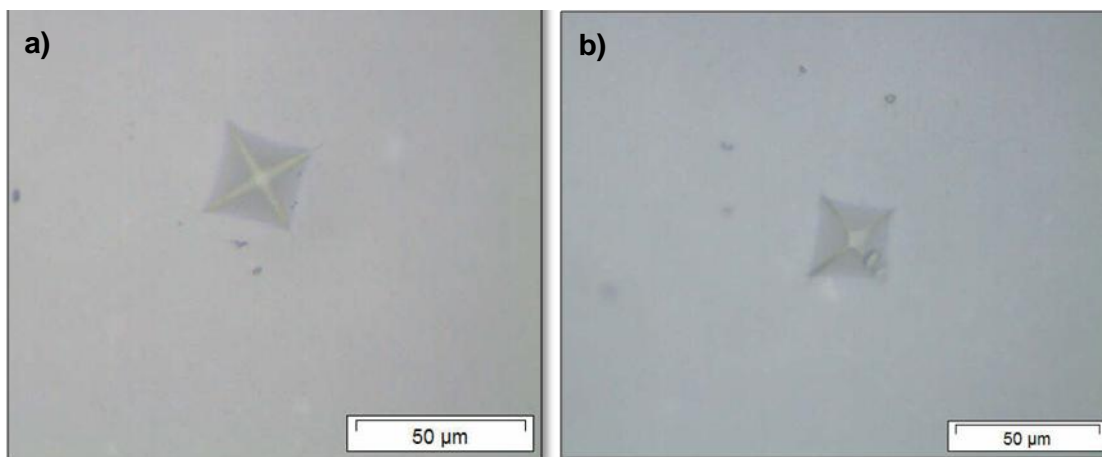


Fig. 4.22. Huellas de indentación Vickers de 1 kg para (a) 85Y_15Ce y (b) 15Y_85Ce.

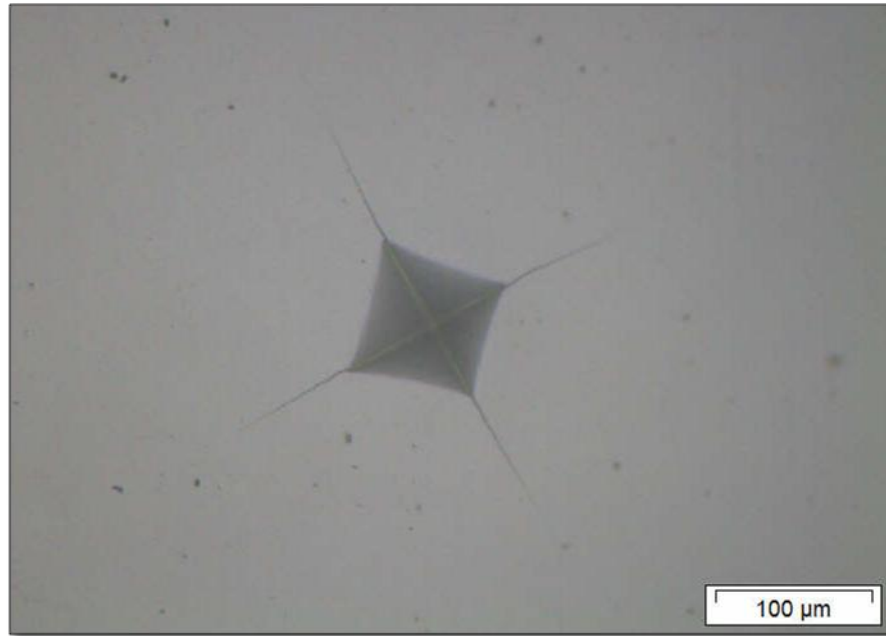


Fig. 4.23. Huella de indentación Vickers de 10 kg para 85Y_15Ce.

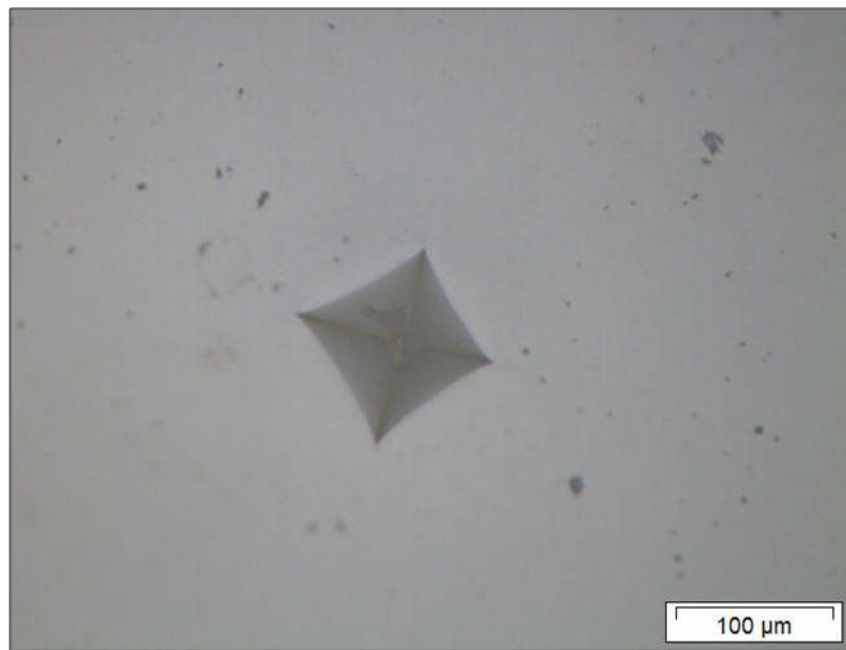


Fig. 4.24. Huella de indentación Vickers de 10 kg para 15Y_85Ce.

A simple vista existen diferencias notables entre un material y otro, ya que en el caso de la muestra con contenido mayoritario en Ce-TZP para una indentación de 10 kg no se producen grietas en el material. Sin necesidad de realizar ningún cálculo ni estudio posterior, ya se puede concluir que éste será más tenaz que el que el que tiene un contenido mayoritario en Y-TZP.

Para poder realizar una medición de las grietas y con ello poder realizar un cálculo del K_{IC} para este material se realizaron 3 indentaciones de 30 kg (figura 4.25).

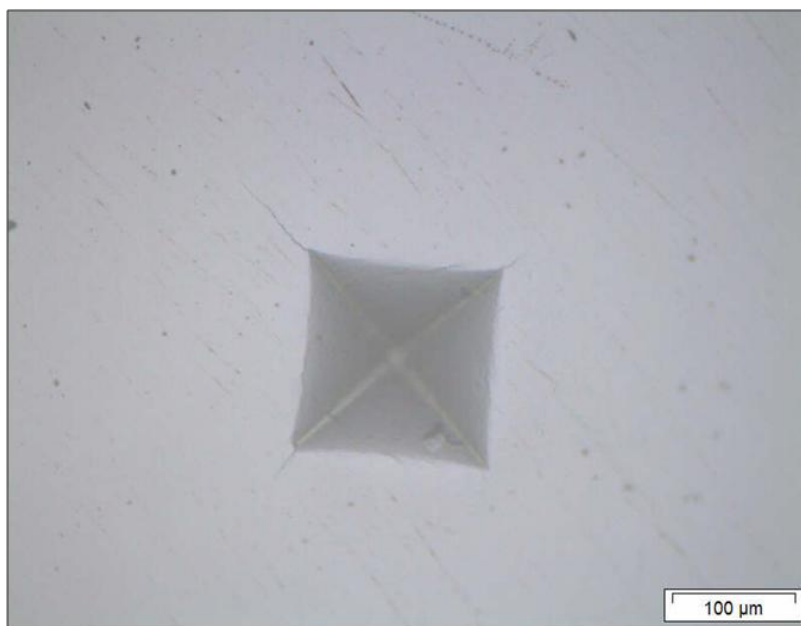


Fig. 4.25. Huella de indentación Vickers de 30 kg 15Y_85Ce.

En este caso si se producen grietas en el material por lo que ya pueden ser medidas para la determinación de dureza y tenacidad. Los resultados obtenidos para cada material son los siguientes:

Tabla 4.7 Resultados del análisis de las huellas de indentación.

| Material | Diagonal (1Kg) (μm) | Diagonal (10Kg) (μm) | Grieta (10Kg) (μm) | Diagonal (30Kg) (μm) | Grieta (30Kg) (μm) |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 85Y_15Ce | 36.6 ± 1.2 | 114.6 ± 0.6 | 78.2 ± 1.5 | - | - |
| 15Y_85Ce | 40.5 ± 1.3 | 130.8 ± 0.9 | - | 226.3 ± 1.8 | 46.0 ± 1.3 |

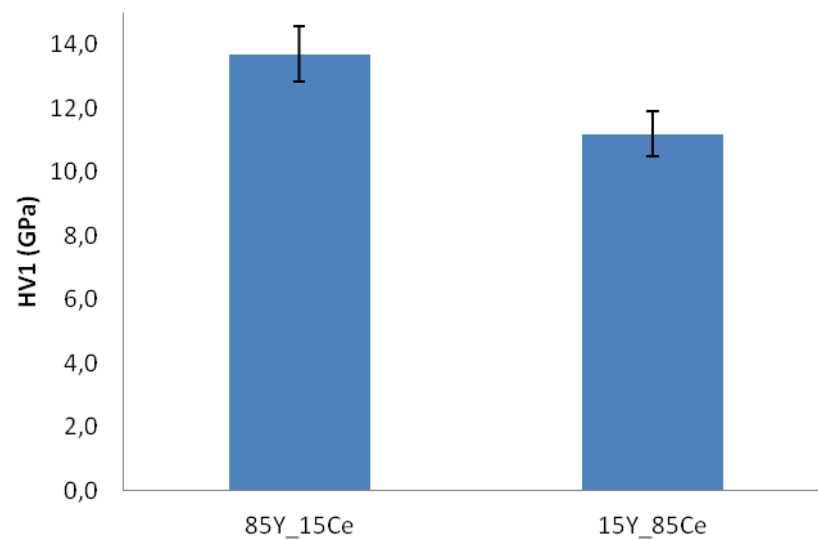


Fig. 4.26. Dureza de los dos materiales producidos mezclando 3Y-TZP y 10-CeTZP en diferentes proporciones.

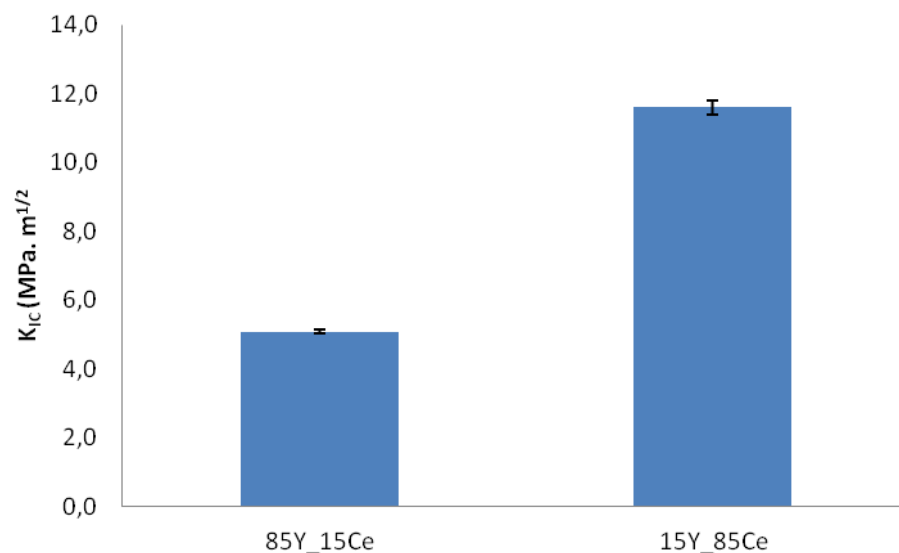


Fig. 4.27. Tenacidad de los dos materiales producidos mezclando 3Y-TZP y 10-CeTZP en diferentes proporciones.

El material que está compuesto mayoritariamente por Y-TZP ha mejorado en ambos casos los resultados obtenidos para el material de partida AS. Tanto la dureza como la tenacidad presentan unos valores superiores, con lo que en este sentido ya se ha conseguido mejorar el material. En el caso del compuesto formado por un contenido mayoritario en Ce-TZP a pesar de que la dureza desciende ligeramente, el aumento producido en la tenacidad es tan importante que a partir de estudios posteriores se intentará mejorar su composición con el fin de aumentar dicha dureza.

4.4.3 Densidad

A partir de los valores suministrados por el proveedor del material para los valores de densidad teórica de cada uno de los materiales (6.07 g/cm^3 en el caso de Y-TZP y 6.25 g/cm^3 en el caso de Ce-TZP) es posible calcular la densidad teórica para cada una de las muestras.

Tabla 4.8. Densidad obtenida para los compuestos de Y-TZP y Ce-TZP.

| Material | Densidad experimental (g/cm^3) | Densidad teórica (g/cm^3) | (%) Teórica |
|----------|--|---|-------------|
| 85Y_15Ce | 6.08 ± 0.02 | 6.10 | 99.67 |
| 15Y_85Ce | 6.19 ± 0.02 | 6.22 | 99.52 |

4.5 Adición de Al_2O_3

La finalidad de este último estudio fue mejorar las propiedades del material obtenido en el estudio anterior que tenía un contenido mayoritario en Ce-TZP. En concreto lo que se busca es producir un aumento de la dureza del mismo. Para llevar a cabo este estudio se han empleado las condiciones de procesamiento mostradas en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Condiciones de procesamiento del material producido con contenido de alúmina.

| | |
|--------------------------------------|--|
| Bolas: | 30 g, $\varnothing = 10 \text{ mm}$ |
| Velocidad: | 100 rpm |
| Tiempos: | 15 min + 30 min, 23 h |
| Cantidades: | 24.22 g 10 Ce-TZP 4.28 g 3Y-TZP 1.5 g Al_2O_3 Total: 30 g |
| Temperatura de sinterización: | 1450°C |
| Nomenclatura: | 15Y_85Ce_Al |

4.5.1 Microestructura

La figura 4.28 muestra la microestructura observada por SEM donde ya se aprecian claramente dos tipos de granos bien diferenciados. El menor pertenece a la alúmina y el mayor a la circonita.

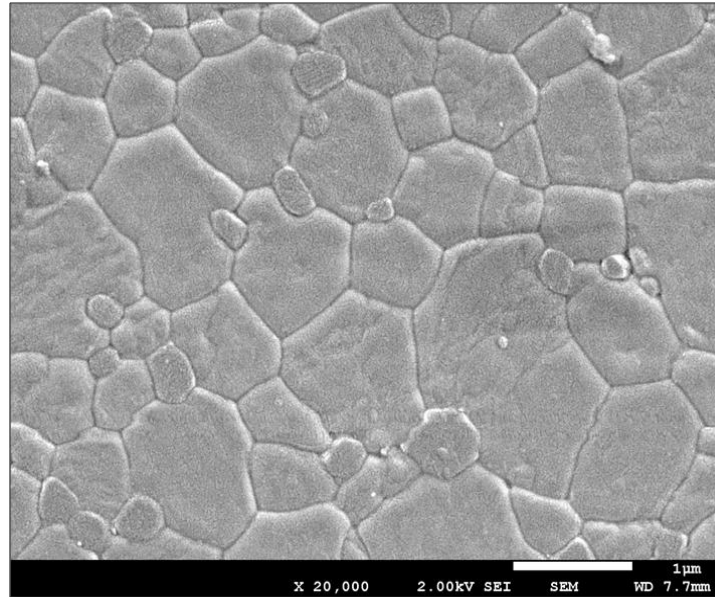


Fig. 4.28. Imagen SEM obtenida para el material 15Y_85Ce_Al.

En la figura 4.29 se evidencia de manera más clara la presencia de ambos compuestos, ya que se ha compuesto la imagen de electrones secundarios con la obtenida mediante electrones retrodispersados (adicionalmente se ha usado un voltaje de aceleración mayor en el microscopio).

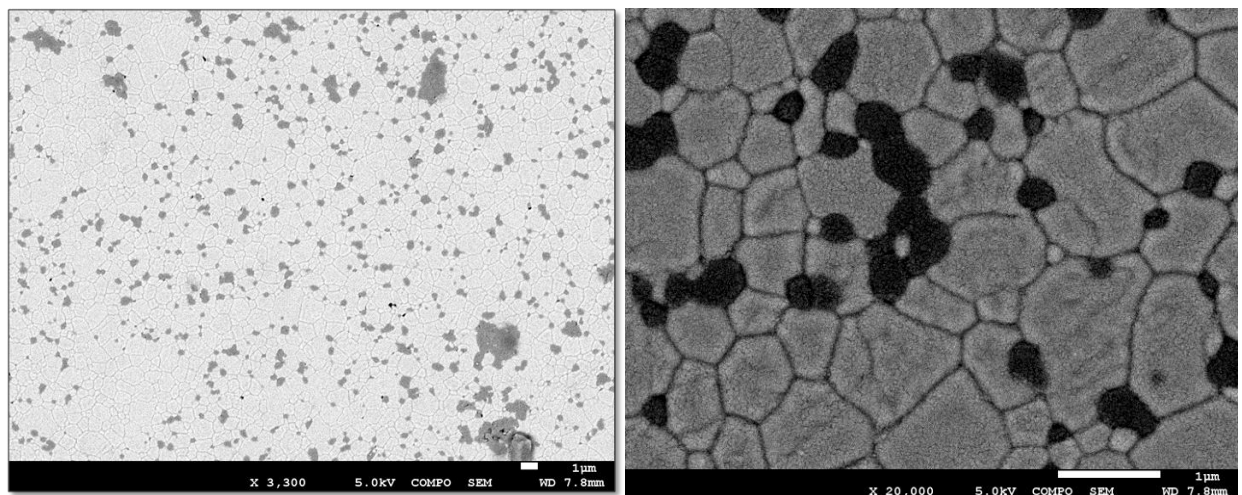


Fig. 4.29. Imágenes SEM donde se evidencia la presencia de alúmina (granos oscuros) y circonita en el material.

Para el análisis del tamaño de grano se han analizado 1057 granos y ha resultado un tamaño promedio de grano de $0.60 \pm 0.09 \mu\text{m}$. Comparándolo con el resultado obtenido en el estudio anterior se observa que el tamaño de grano a sufrido una disminución con la presencia de la alúmina.

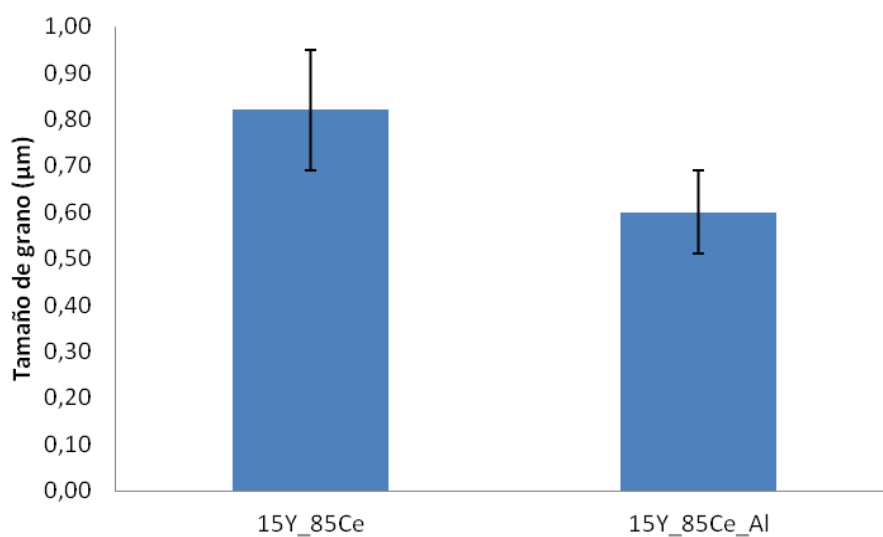


Fig. 4.30. Comparativa tamaño de grano del material con y sin contenido de alúmina.

4.5.2 Caracterización mecánica

Al igual que ocurría en el estudio anterior, se realizaron primeramente cuatro indentaciones de 1 kg y tres indentaciones de 10 kg.



Fig. 4.31. Ensayo de indentación Vickers de 10 kg.

Al igual que ocurría en el caso anterior, mediante la indentación de 10 kg no se producen grietas en el material. Por tanto se procede a realizar tres indentaciones de 30 kg.



Fig. 4.32 Ensayo de indentación Vickers de 30 kg.

En este caso sí se generan grietas por lo que se puede realizar el cálculo tanto de la dureza como de la tenacidad. Al igual que en el estudio de tamaño de grano, se comparan los resultados con los obtenidos en el estudio anterior.

Tabla 4.10. Medidas de los ensayos Vickers para los materiales con y sin alúmina.

| Material | Diagonal (1Kg) (μm) | Diagonal (10Kg) (μm) | Grieta (10Kg) (μm) | Diagonal (30Kg) (μm) | Grieta (30Kg) (μm) |
|-------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 15Y_85Ce | 40.5 ± 1.3 | 130.8 ± 0.9 | - | 226.3 ± 1.8 | 46.0 ± 1.3 |
| 15Y_85Ce_Al | 39.3 ± 0.3 | 125.9 ± 0.8 | - | 220.7 ± 0.7 | 52.1 ± 4.9 |

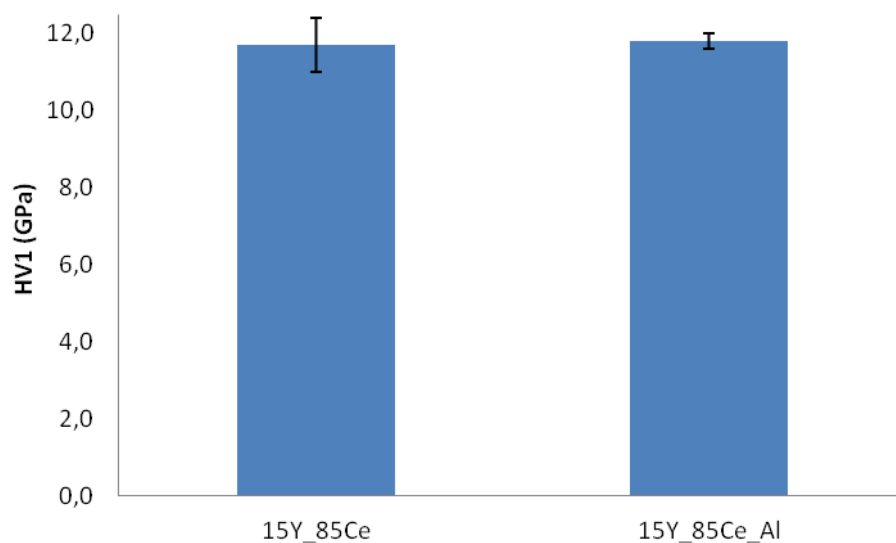


Fig. 4.33 .Resultados obtenidos para el estudio de dureza para los materiales con y sin alúmina.

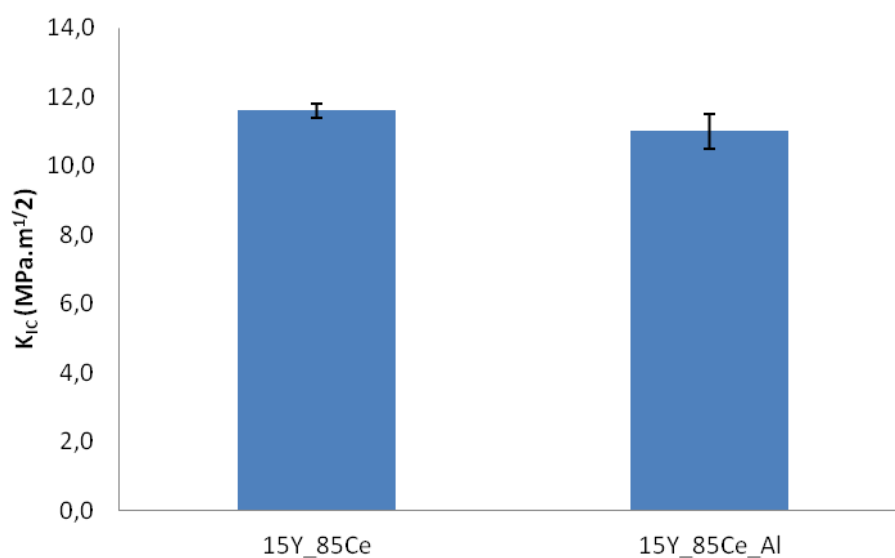


Fig. 4.34 Resultados obtenidos para el estudio de tenacidad.

A la vista de los resultados, el objetivo buscado con la adición de alúmina se ha cumplido en cuanto a que, efectivamente se ha reducido el tamaño de grano. Ahora bien, aunque es indiscutible en general que un tamaño de grano menor produce una mayor dureza, aquí no se ha podido apreciar teniendo en cuenta que este efecto es muy pequeño para distinguirlo considerando los errores inherentes de medida. La tenacidad parece disminuir valor ligeramente, pero de nuevo no es una diferencia significativa si se consideran los errores de medida asociados.

4.5.3 Densidad

La densidad teórica considerada para este material es de 6.05 g/cm^3 , que se comparará con la densidad experimental obtenida para el mismo. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 .Densidad determinada para los materiales con y sin alúmina.

| Material | Densidad experimental (g/cm^3) | Densidad teórica (g/cm^3) | (%) Teórica |
|-------------|---|--------------------------------------|-------------|
| 15Y_85Ce | 6.19 ± 0.02 | 6.22 | 99.52 |
| 15Y_85Ce_Al | 6.01 ± 0.01 | 6.05 | 99.34 |

4.6 Degradación a baja temperatura

La figura 4.35 muestra los espectros de difracción de rayos X obtenidos para todos los materiales considerados después de ser sometidos al ensayo de exposición hidrotérmica acelerada con autoclave. Aparecen representados los picos de 28° y 31.5° correspondientes a la fase monoclinica producida durante la degradación. Por su parte el pico de 30° representa la fase tetragonal metastable original de los materiales de partida.

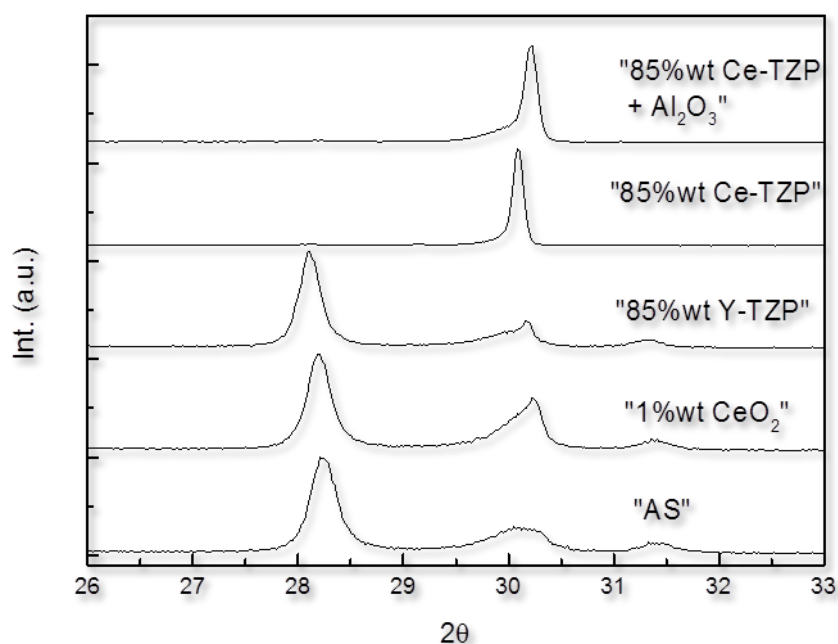


Fig. 4.35 Espectros de difracción de rayos X de degradación térmica a baja temperatura para cada uno de los materiales desarrollados.

Analizando los resultados y empleando la fórmula de Toraya [17] se obtienen los resultados de la tabla 4.12. Se observa que la degradación hidrotérmica está fuertemente relacionada con el contenido y el tipo de estabilizante que presenta el material. De esta manera este efecto es mucho más pequeño cuanto mayor es el contenido en CeO_2 . Por lo tanto los materiales con un contenido mayoritario en este óxido, apenas se degradan (como es el caso de los dos últimos materiales). Tanto AS como el material con contenido mayoritario en óxido de itrio sí se degradan y por último en el material con un 1% wt CeO_2 la degradación es ligeramente inferior.

Tabla 4.12 .Contenido de fase monoclinica producido en cada material después de ser sometido al proceso de degradación hidrotérmica.

| Material | $V_m(\%)$ |
|--------------------|-----------------------------|
| AS | 73 ± 1 |
| Ce_100rpm | 66 ± 2 |
| 85Y_15Ce | 75 ± 2 |
| 15Y_85Ce | 6 ± 1 |
| 15Y_85Ce_Al | 6 ± 1 |

4.7 Nanoindentación

Mediante el proceso de nanoindentación se obtuvieron los resultados que se presentan en las figuras 4.36 y 4.37. Se observa que el material compuesto por un 85%Ce-TZP y un 15%Y-TZP es el que presenta una dureza inferior, seguido por el que contiene un 5% de alúmina. Por encima de ambos se sitúan los materiales compuestos por un 85%Y-TZP y 15%Ce-TZP, AS y el de mayor dureza es el que contiene un 1% de CeO_2 . Estos datos concuerdan con los obtenidos mediante el ensayo de indentación Vickers donde los valores obtenidos seguían una tendencia similar.

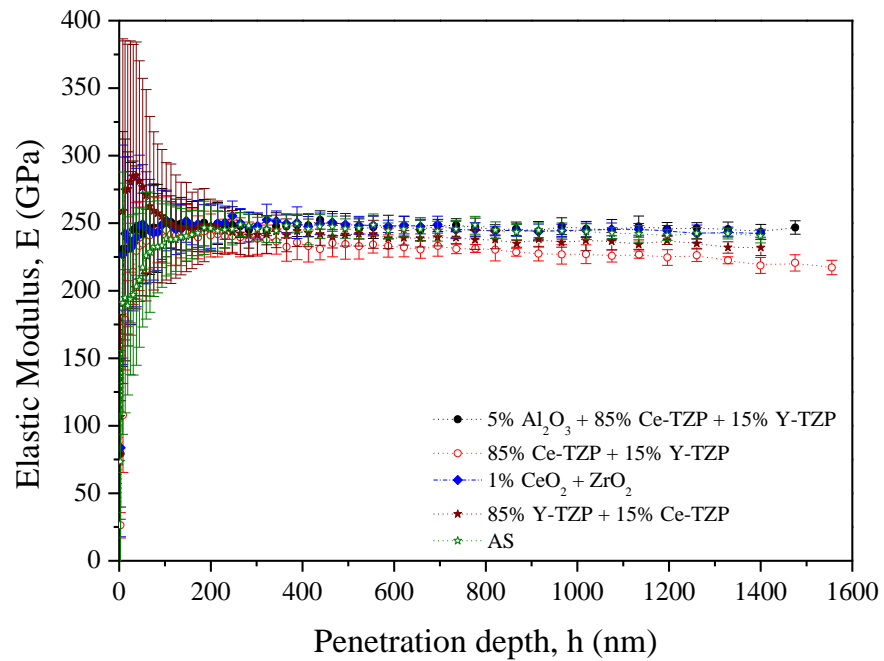


Fig. 4.36 Módulo elástico de cada uno de los materiales obtenido a partir de las curvas de penetración del ensayo de nanoindentación.

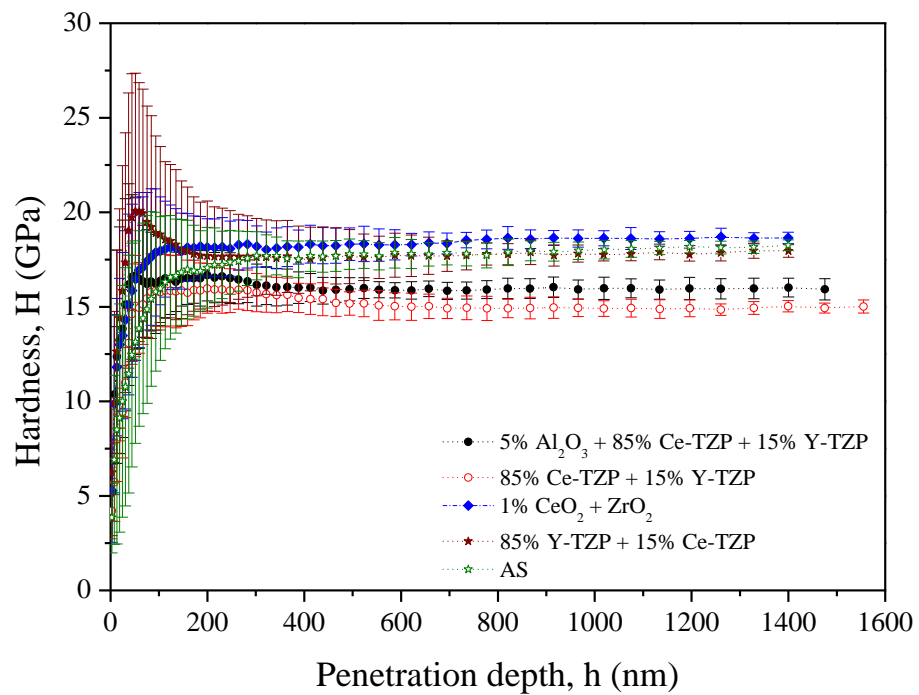


Fig. 4.37 Dureza Berkovich de cada uno de los materiales obtenido a partir de las curvas de penetración del ensayo de nanoindentación.

Conclusiones

Las características del material producido se encuentran ampliamente influenciadas por el proceso de molienda de los polvos de partida. Se ha demostrado que tanto la velocidad, como el tipo de bolas y el tiempo empleados para llevar a cabo este proceso tienen una fuerte influencia sobre la calidad del material obtenido, sobre todo, en lo que atañe a la presencia de porosidad. Con tiempos largos de molienda (>24 h) y con bajas velocidades (100 rpm) de mezcla los resultados son mejores que para tiempos cortos y velocidades elevadas (500 rpm). Las condiciones de molienda para las que se obtienen mejores resultados son:

- Empleo de bolas de igual tamaño (10 mm de diámetro)
- Tiempo de molienda de 23 horas (realizando ciclos de 30 minutos de parada y 15 de mezcla)
- 100 rpm.
- Secado del polvo resultante en una estufa durante 12 h.
- Tamizado hasta pasar por el tamiz de 180 μm .

En lo que se refiere a la temperatura de sinterización, se ha observado que para 1500°C se producía un aumento de tenacidad. Entre las temperaturas de 1400°C y 1450°C no existen diferencias significativas, por lo que se optó por una temperatura de sinterización de 1450°C, habitual para este tipo de tratamientos para los materiales empleados, y temperatura cercana a la recomendada por el fabricante. De todas formas, cabe destacar que para trabajos futuros que aquí fue posible sinterizar un material con una densidad por encima del 99% de la teórica utilizando 1400 °C.

El estudio de la composición revela resultados coherentes. Se observa que el material con contenido mayoritario en Y-TZP presenta granos de menor tamaño que el material con una composición en Ce-TZP mayoritaria como cabría esperar. Además, también se observa que el mayoritario en Y-TZP presenta una elevada dureza comparado con el mayoritario en Ce-TZP aunque con valores bastante similares. Es en la tenacidad donde las diferencias son más acusadas: el material con contenido mayoritario en Ce-TZP presenta una tenacidad muy elevada si lo comparamos con el material en el cual su contenido es minoritario.

Con la adición de alúmina se cumple el objetivo buscado de disminuir el tamaño de grano aunque el aumento de dureza es muy pequeño para ser apreciado claramente. Considerando este material como el de mejor composición, ya que tiene una tenacidad muy elevada, una dureza elevada y además no sufre degradación hidrotérmica.

Análisis medioambiental

El objetivo de este análisis es la determinación de los focos de contaminación durante la realización del proyecto en todas sus fases. El presente proyecto se centra en el estudio del desarrollo y caracterización de un material, por lo que el Estudio de Impacto Ambiental de una posible explotación futura está fuera de alcance. Para preparar el presente estudio se han tenido en cuenta las indicaciones presentes en las leyes europeas actuales. Sin embargo no todas las instrucciones pueden ser aplicables debido a que el presente proyecto constituye una etapa inicial.

Descripción del proyecto: posibles residuos y emisiones

Este proyecto consiste en una actividad de investigación de laboratorio desarrollada durante aproximadamente 6 meses en el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Catalunya en Barcelona. El objetivo de este proyecto es el desarrollo y caracterización de materiales basados en óxido de circonio dopado con óxido de cerio y óxido de itrio con el fin de obtener unas buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a la degradación. A continuación se describen las posibles emisiones y residuos de cada una de las actividades desarrolladas.

- Sinterización: consumo de electricidad (≈ 220 kWh) durante aproximadamente 20 horas. Emisión de gases contaminados con sustancias orgánicas quemadas y aditivos.
- Corte y pulido: vertido a la red de agua contaminada con polvo de óxido de circonio, suspensiones de pulido, lubricantes y otros productos químicos tales como etanol.
- Molienda, tamizado y secado: consumo electricidad.

Descripción del entorno

El laboratorio está situado en el área urbana de Barcelona. Investigadores, estudiantes y técnicos, conscientes de los posibles peligros a los que pueden estar expuestos y que pueden provocar en el medio ambiente asisten a diario al laboratorio. Formar parte del entorno urbano provoca que no se tengan que tomar medidas adicionales. El aire de la zona está contaminado por el tráfico y el agua drenada se trata en una planta de tratamiento de aguas antes de ser vertida al mar.

Impactos ambientales significativos

- Impacto sobre la calidad del aire: el impacto es negativo, pero los efectos son limitados en magnitud y extensión debido a la pequeña cantidad de material sinterizado y el carácter temporal de la investigación.
- Impacto sobre la calidad del agua: los efectos son negativos y muy limitados debido a la pequeña cantidad de sustancias desperdiciadas y la depuración de las aguas antes de su vertido.
- Impacto sobre investigadores, estudiantes y técnicos: no existe ningún tipo de impacto negativo ya que la actividad desarrollada fue llevada a cabo con un control escrupuloso de cualquier actividad que pudiese resultar peligrosa o perjudicial.

Evaluación global

Considerando de manera general los diversos efectos sobre el medio ambiente la evaluación global del mismo es positiva, ya que los efectos negativos, debido a su magnitud, son asumibles.

Estudio económico

El presupuesto para este proyecto se realiza teniendo en cuenta diversos factores: personal especializado, material, productos, energía y pruebas realizadas fuera del departamento. En la siguiente tabla se resumen los gastos.

| PRODUCTO | CANTIDAD | COSTE (€) | TOTAL (€) |
|--|--------------|------------|-----------|
| Tosoh 3B-YZS poder | Aprox. 75 g | 0.12€/g | 9 |
| HSY-3FSD | Aprox. 35 g | 0.12€/g | 4 |
| CEZ-12SD(CEZ-12-2) | Aprox. 55 g | 0.12€/g | 5 |
| CeO ₂ | Aprox. 1 g | 0.12€/g | 1 |
| Alúmina | Aprox. 1.5 g | 0.12€/g | 1 |
| Diamond lapping slurry Amplex Supersabrábrase | 1 L | 109.48 €/L | 109.48 |
| W607 30 µm | | | |
| Diamond lapping slurry Amplex Supersabrábrase | 1 L | 92.5 €/L | 92.5 |
| W607 3 µm | | | |
| Lubricante Amplex | 1 L | 48.64€/L | 48.64 |
| Suspensión silica coloidal Buehler MasterMet 2 | 0.8 L | 188.04 €/L | 150.43 |
| Etanol | 2.5 L | 20 €/L | 50 |

| SESIÓN/SERVICIO | HORAS (h) | (€/h) | TOTAL (€) |
|----------------------|-----------|-------|-----------|
| Prensa isostática | 7 | 5 | 35 |
| Sesión SEM | 5 | 50 | 250 |
| Sesión XRD | 6 | 50 | 300 |
| Test Dureza | 5 | 10 | 50 |
| Máquina cortadora | 24 | 10 | 240 |
| Balanza de precisión | 8 | 8 | 64 |
| Pulidoras | 70 | 10 | 700 |
| Microscopio | 10 | 50 | 500 |
| Molino de bolas | 33 | 20 | 660 |
| Horno | 10 | 40 | 400 |
| Autoclave | 72 | 30 | 2160 |

| PERSONAL ESPECIALIZADO | HORAS (h) | (€/h) | TOTAL (€) |
|-------------------------|-----------|-------|-----------|
| Director del proyecto | 20 | 100 | 2000 |
| Ingeniero Junior | 600 | 30 | 18000 |
| Ingeniero Senior | 400 | 50 | 20000 |
| Técnicos especializados | 120 | 50 | 6000 |

| | |
|------------------------|-----------------|
| TOTAL COSTE (€) | 51830.05 |
|------------------------|-----------------|

Agradecimientos

En primer lugar quiero dar las gracias a Fernando García Marro por su ayuda, tiempo, dedicación y paciencia a lo largo de la realización de este proyecto.

También quisiera agradecer a Marc Anglada por haberme dado la posibilidad de realizar el proyecto y su ayuda.

Agradezco a todo el personal del CIEFMA por estar siempre dispuestos a prestarme su ayuda y consejos, en especial a Álvaro Mestra y Francesc Heredero.

Doy las gracias también a la Universidad de Santiago de Compostela y la Universidad Politécnica de Catalunya por haber hecho posible la realización de este intercambio y permitirme conocer esta ciudad y a gente increíble.

Para finalizar, darle las gracias a mis padres por su paciencia y apoyo a lo largo de todos estos años y a mi familia santiaguesa de tiro con arco por haberme acompañado en este largo camino.

Bibliografía

- [1] J. Chevalier, L. Gremillard, V. Virkar, D. R. Clarke, *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. J. Am. Ceram. Soc., 92 [9] 1901-1920 (2009).
- [2] J. A. Muñoz Tabares, *Una vision general de los cerámicos de circonita- Estructura, propiedades y aplicaciones* CARRIER AIR CONDITIONING CO.: *Manual de Aire Acondicionado*. Barcelona: Marcombo, 1974, p. 57-64
- [3] A. Tiefenbach, S. Wagner, R. Oberacker, B. Hoffmann, *Measurement of the t-m and m- t transformations in Ce-TZP by dilatometry and impedance spectroscopy*. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 337-345 UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. SERVEI DE LLENGÜES I TERMINOLOGIA *. *Guia lingüística pràctica* 2. Barcelona, Servei de Publicacions de la UPC , 1996. *Institució. Departament(s).
- [4] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, *Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants*. Annu. Rev. Mater. Res. 2007.37:1-32.
- [5] A. Nakahira, T. Murakami, T. Kudou, T. Matsushita, T. Honma, *Fabrication and evaluation of High Performance 12Ce-ZrO₂/3Y-ZrO₂ composites for an Implant*. Journal of the Ceramic Society of Japan 114 [11] 1076-1080 (2006). FUNDACIÓ SERVEIS DE CULTURA POPULAR. *Introducció a la geometria descriptiva, II: la perspectiva cònica*. Barcelona, 1993. [Vídeo]*. *[Suport, tipus de material].
- [6] F.G. Marro, M. Anglada, *Strengthening of Vickers indented 3Y-TZP by hydrothermal ageing*. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 317-324.
- [7] J.D Lin, J.G. Duh, C.L. Lo, *Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria and yttria doped tetragonal zirconia ceramics*. Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 808-818.
- [8] S.G. Huang, J. Vleugels, L.Li, O. Van der Biest, P.L. Wang, *Composition design and mechanical properties of mixed (Ce,Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders*. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3109-3115.
- [9] S.R. Jansen, A.J.A. Winnubst, Y.J. He, H. Verweij, P.G. Th. Van der Varst, G. de With, *Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics*. Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 557-563.

- [10] C. Zhao, J. Vleugels, L. Van de Perre, B. Basu, O. Van der Biest, *Y-TZP/Ce-TZP functionally graded composite*. Journal of materials science letters 17 (1998) 1453-1455
- [11] S. Lawson, *Environmental Degradation of Zirconia Ceramics*. Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 485-502.
- [12] Tsukuma, K. Kubota, Y. Tsukidate, *Thermal and mechanical properties of Y₂O₃-stabilized tetragonal zirconia polycrystals*. In Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, eds N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984, pp. 382-90.
- [13] E. S. Elshazly, M.El-Sayed, S.M. El-Hout, *Alumina Effect on the Phase Transformation of 3Y-TZP Ceramics*. J. Mater. Sci.Technol. Vol.24 No. 6, 2008.
- [14] J. Vleugels, Z. X. Yuan, O. Van der Blest, *Mechanical properties of Y₂O₃/Al₂O₃ coated Y-TZP ceramics*. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 873-881.
- [15] P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization An X-Ray Absorption Study:I, Trivalent Dopants*, J. Am. Ceram. Soc. 1994.77 [1] 118-28.
- [16] Basu, B., *Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics*, International Materials Review, Vol. 50 n°4 p239-256, 2005.
- [17] Toraya, H., Yoshimura, M. & Somiya S., Quantitative analysis of monoclinic-stabilized cubic ZrO₂ systems by X-ray diffraction. J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67, C191-C121.